Aminyl- und Benzochinondiimin-Komplexe – Oxidationsprodukte von Anilin-Komplexen der VI. und VII. Nebengruppe des Periodensystems

vorgelegt von

Jürgen Müller

aus Erlangen

Diss.
Erlangen
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546207_0077

Aminyl- und Benzochinondiimin-Komplexe – Oxidationsprodukte von Anilin-Komplexen der VI. und VII. Nebengruppe des Periodensystems

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Jürgen Müller
aus Erlangen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung : 26. 10. 1984

Vorsitzender der
Promotionskommission : Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter : Professor Dr. D. Sellmann

Zweitberichterstatter : Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde von Dezember 1981 bis April 1984 im Institut für Anorganische Chemie II der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Sellmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Sellmann möchte ich an dieser Stelle für seine verständnisvolle, vielfältige Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Herrn Dipl. Chem. L. Zapf danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn L. Bzirsky für die Ausführung der Elementaranalysen.
Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Institutes, insbesondere unseres Arbeitskreises.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Cp	= pentahapto-Cyclopentadienyl- [h^5-C_5H_5]
Me	= Methyl- [CH_3]
Et	= Ethyl- [C_2H_5]
Bu	= Butyl- [C_4H_9]
THF	= Tetrahydrofuran [C_4H_8O]
EI	= Elektronenstoßionisation
FD	= Felddesorption
ν	= Valenzschwingung
DMF	= N,N-Dimethylformamid [$(CH_3)_2NCHO$]
DMSO	= Dimethylsulfoxid [$(CH_3)_2SO$]
HV	= Hochvakuum
dppe	= 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan [$(C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5$

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Ergebnisse und Diskussion	4
2.1.	Synthese und Eigenschaften von $CpMn(CO)_2$-Anilin-Komplexen	4
2.2.	Versuche zur Darstellung von $CpRe(CO)_2NH_2R$-Komplexen	11
2.3.	Oxidation der $CpMn(CO)_2$Anilin-Komplexe; Synthese von Aminyl- und Benzochinondiimin-Komplexen	12
2.4.	Reaktionen der Aminyl-Komplexe	20
2.5.	Versuche zur Darstellung von $ArenCr(CO)_2$-NH_2R-Komplexen	27
2.6.	Synthese von $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexen	29
2.7.	Oxidation der $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexe	35
2.8.	Oxidation der $W(CO)_5$Anilin-Komplexe	43
2.9.	Synthese von $Cr(CO)_5$- und $W(CO)_5$-Komplexen mit 1,4-Benzochinondiimin-Liganden	44
2.10.	Umsetzung von $Cr(CO)_5THF$ mit $NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$	49
2.11.	Umsetzung von $[CpCr(CO)_3]_2$ mit p-Phenylendiamin	52
2.12.	Weitere Versuche zur Darstellung von Nitren-Komplexen	54
3.	Experimenteller Teil	57
3.1.	Allgemeines	57
3.2.	Synthesen	57
3.2.1.	Darstellung der $CpMn(CO)_2NH_2R$-Komplexe	57
3.2.2.	Umsetzung von $CpRe(CO)_2THF$ mit m-Toluidin	58

3.2.3. Darstellung von $[\{CpMn(CO)_2\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ 58
3.2.4. Umsetzung von $[CpMn(CO)_2$(m-toluidin)]- mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ 58
3.2.5. Darstellung der $CpMn(CO)_2NHR$-Komplexe 59
3.2.6. Darstellung von $[\{CpMn(CO)_2\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH]$ 59
3.2.7. Umsetzung von $[CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)] mit $CpMn(CO)_2THF$ 60
3.2.8. Umsetzung von $[CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)] mit $LiBEt_3H$ 60
3.2.9. Umsetzung von $[CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)] mit BH_3OEt_2 60
3.2.10. Umsetzung der $ArenCr(CO)_2THF$-Komplexe mit m-Toluidin 60
3.2.11. Darstellung der $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexe 61
3.2.12. Darstellung der N-Phenyl-1,4-benzochinon-diimin-Komplexe 61
3.2.13. Darstellung der Benzochinondiimin-Liganden 62
3.2.14. Darstellung von $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]$ 63
3.2.15. Darstellung von $[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]$ 63
3.2.16. Darstellung von $[\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ 64
3.2.17. Darstellung von $[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH]$ 64
3.2.18. Darstellung von $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NH_2]$ 65
3.2.19. Darstellung von $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NH]$ 65
3.2.20. Darstellung der $W(CO)_5NH_2R$-Komplexe 65
3.2.21. Darstellung von $[W(CO)_4I]_2$ 65
3.2.22. Darstellung von $[\{W(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ 66
3.2.23. Umsetzung von $[CpCr(CO)_3]_2$ mit $NH_2C_6H_4NH_2$ 66

4. Zusammenfassung 68

5. Literaturverzeichnis 73

1. Einleitung und Problemstellung

Instabile, "heiße" Moleküle üben auf den Chemiker von jeher eine große Faszination aus; auf ihre Existenz läßt sich meist nur indirekt anhand ihrer Folgeprodukte schließen, wie z.B. auch bei Nitrenen. In vielen Fällen gelingt es, solche Moleküle durch Koordination an Übergangsmetall-Komplexe zu isolieren und dadurch ihre Struktur aufzuklären. Z.B. konnten die hochreaktiven Phosphinidene, Arsinidene und Stibinidene, in denen das Zentralatom nur ein Elektronensextett besitzt, bisher nicht in Substanz isoliert werden. Dagegen gelang es, diese Verbindungen in Form von Metall(0)-Komplexen wie z.B. $[\{CpMn(CO)_2\}_2PC_6H_5]$ [1], $[\{Cr(CO)_5\}_2 AsC_6H_5]$ [2] und $[\{CpMn(CO)_2\}_2SbC_6H_5]$ [3] zu isolieren.
Überraschenderweise sind die dazu homologen Nitren-Komplexe bisher noch nicht bekannt; die teilweise als "Nitren"-Komplexe bezeichneten Verbindungen wie z.B. $[MoCl_2(NH)(dppe)_2]$ [4] sind wegen ihrer geringen Reaktivität eher als "Imido"-Komplexe zu formulieren.

Aminyl-Radikale sind ein weiterer Typ von Molekülen, die aufgrund ihrer Elektronenstruktur hochreaktiv sind. In freier Form können sie nur isoliert werden, wenn der Aminyl-Stickstoff stabilisierende Substituenten trägt, wie z.B. in $[N(C_6Cl_5)_2]$ [5].
Aminyle spielen eine wichtige Rolle bei Peroxidase-katalysierten Oxidationen und Radio- sowie Photolysen von Anilinen

[6]. Die resultierenden Oxidationsprodukte lassen sich dabei plausibel deuten, wenn man annimmt, daß das Anilin am aktiven Fe-Zentrum der Peroxidase zu einem Aminyl-Liganden oxidiert und anschließend abgespalten wird. Das Aminyl-Radikal kann dann zu einer Vielzahl von Folgeprodukten weiterreagieren, z.B. über N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin zu Anilinschwarz [7]. Das freie Phenylaminyl $[HNC_6H_5]^{\bullet}$ ließ sich bisher nur in einer Adamantan-Matrix nachweisen [8].
Wenn man versucht, Moleküle wie Nitrene oder Aminyle in Übergangsmetall-Komplexen zu isolieren, so bieten sich Anilin-Komplexe geradezu als Ausgangsverbindungen an, da Komplexe wie z.B. $CpMn(CO)_2$Anilin und $Cr(CO)_5$Anilin bereits seit längerem bekannt sind [10].
In früheren Untersuchungen wurde gefunden, daß sich Lösungen dieser Anilin-Komplexe bei Einwirkung eines oxidierenden Agens rasch nach tiefblau bis violett verfärbten [9].
Die Natur dieser tiefgefärbten Verbindungen konnte bisher aber nicht aufgeklärt werden.
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Zusammensetzung dieser Oxidationsprodukte aufzuklären und ihre Eigenschaften zu untersuchen. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit [15] wurden als erste Ergebnisse gefunden, daß die $CpMn(CO)_2$-Anilin-Komplexe zu den bisher unbekannten $CpMn(CO)_2$Aminyl-Komplexen oxidiert werden können, deren Eigenschaften allerdings noch nicht weiter untersucht wurden.
Völlig offen war auch noch die Natur der Oxidationsprodukte der $Cr(CO)_5$Anilin-Komplexe. Weiterhin sollten auch die entsprechenden $CpRe(CO)_2$- bzw. $Mo(CO)_5$- und $W(CO)_5$-Komplexe und die dazu isoelektronischen Systeme $ArenCr(CO)_2$ auf ihre

Verwendung als Nitren- bzw. Aminyl-Vorstufen geprüft werden. Ferner galt es, den Einfluß des Zentral-Metalls auf die Stabilisierung solcher instabilen Moleküle zu untersuchen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Eigenschaften von $CpMn(CO)_2$Anilin-Komplexen

Da es bei den früheren Oxidationsversuchen von [$CpMn(CO)_2$-$NH_2C_6H_5$] in THF nicht gelungen war, das blaue Oxidationsprodukt zu isolieren, wurde zunächst versucht, seine Stabilität durch geeignete Substituenten im Phenylring zu verbessern. Zu diesem Zweck mußte vorweg eine Reihe von $CpMn(CO)_2$ Komplexen mit verschiedenen Anilinliganden synthetisiert werden. Sie lassen sich entsprechend zur Synthese des lange bekannten [$CpMn(CO)_2NH_2C_6H_5$][10] gemäß Gl. 1 erhalten:

$$CpMn(CO)_2THF + NH_2R \xrightarrow{THF/0^\circ C} [CpMn(CO)_2NH_2R] \quad (1)$$

1

Die Synthese erfolgt dabei in einfacher Weise durch Versetzen äquimolarer Mengen des entsprechenden Anilins mit einer THF-Lösung von $CpMn(CO)_2THF$, Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisation des Rückstandes aus THF/Hexan bei $20^\circ/-78^\circ C$. Man erhält die Anilin-Komplexe als orange bis braune Mikrokristalle, die bei $20^\circ C$ unter Luftausschluß längere Zeit stabil sind. Bei Luftzutritt verfärben sich die Kristalle nach grün bis blauschwarz; wie oben erwähnt, erfolgt diese Reaktion in Lösung praktisch momentan.

Die Komplexe sind in THF, Aceton und CH_3OH gut, im Toluol

mäßig und in Hexan nahezu unlöslich; in chlorierten Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ erleiden sie Zersetzung. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

In den Massenspektren lassen sich durchweg die Molekülionen M^+ sowie die Fragmentionen $[M-2CO]^+$ beobachten.

Art, Zahl und Stellung der Substituenten im Phenylring beeinflussen die Lage der ν_{NH}- und ν_{CO}-Banden in den IR-Spektren, bzw. die Lage der δ_{Cp}- und δ_{Aryl}-Signale in den ^{1}H-NMR-Spektren nur wenig. Die Zuordnung der NH-Protonen in den ^{1}H-NMR-Spektren wird dadurch erschwert , daß die Signale der NH-Protonen von den C_5H_5-Signalen überlagert werden; dies läßt sich aus dem Intensitätsvergleich der Protonensignale der C_5H_5- und der Arylgruppe folgern.

Die Substituenten im Phenylring des Anilinliganden ließen sich nur in relativ engem Rahmen variieren. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, konnten lediglich die Methyl- und Halogen-substituierten Komplexe erhalten werden. Mit Nitro-Anilinen trat in praktisch allen Fällen bereits beim Zusammengeben der $CpMn(CO)_2THF$- und der entsprechenden Anilinlösungen ein rascher Farbumschlag von rot über grün nach violett ein. Trotz des raschen Farbumschlages ließ sich IR-spektroskopisch zunächst nur das ν_{CO}-Spektrum von $CpMn(CO)_2THF$ mit Banden bei 1925 und 1850 cm^{-1} beobachten. Im Verlauf einiger Stunden reagierte der THF-Komplex dann ab, wobei hauptsächlich die Bildung von $CpMn(CO)_3$ zu beobachten war. Daneben wurde eine Reihe weiterer ν_{CO}-Banden beobachtet, die auf die Bildung von neuen Reaktionsprodukten hinwiesen. (Siehe Abb. 1)

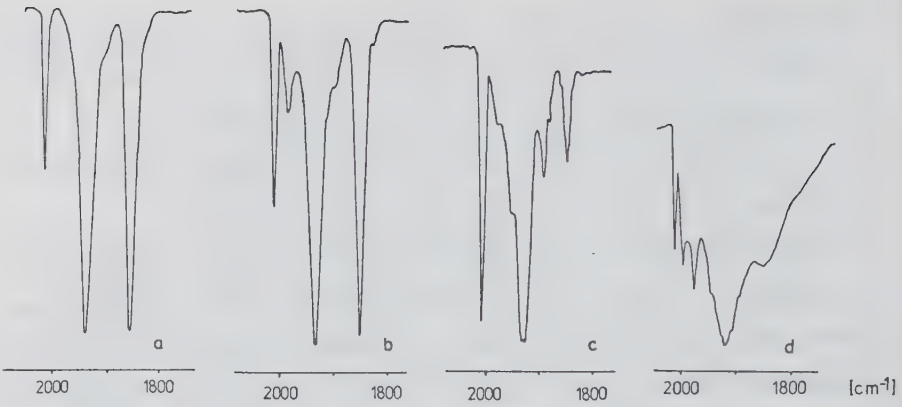


Abb. 1: ν_{CO}-IR-Spektren des Reaktionsverlaufes von $CpMn(CO)_2THF$ mit 2-Nitro-4,5-dimethylanilin: a) $CpMn(CO)_2THF$ in THF, b) Reaktionslösung nach 30 min, c) nach 15h bei 20°C, d) KBr-IR-Spektrum des trockenen Rückstandes.

Eindeutig charakterisierbare Verbindungen konnten aus diesen Reaktionsansätzen jedoch nicht isoliert werden. Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile wurden zwar tiefbraune, trockene Produkte erhalten, die sich jedoch bei dem Versuch, sie wieder aufzulösen, als praktisch unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln erwiesen.
Wahrscheinlich findet zwischen $CpMn(CO)_2THF$ und dem entsprechenden Nitroanilin sofort eine Redoxreaktion statt, wobei die Nitroaniline zu unlöslichen - den Azofarbstoffen verwandten - Produkten reduziert und $CpMn(CO)_2THF$ zu Mn(II)- oder höher oxidierten Mn-Verbindungen abreagiert.
Mit o-, m-, p-Nitroanilin, 2-Methyl-4-nitro-, 2-Methyl-5-nitro-, 2-Methyl-6-nitro-, 4-Methyl-3-nitro- sowie 3,4-Dimethyl-2-nitroanilin konnten daher keine $CpMn(CO)_2$-Komplexe erhalten werden.

Insofern ist es überraschend, daß bei der Umsetzung von $CpMn(CO)_2THF$ mit 2,6-Dinitroanilin kein solcher Farbumschlag zu beobachten ist, sondern vielmehr eine braune Verbindung erhalten wird, deren KBr-IR-Spektrum - insbesondere die beiden ν_{CO}-Banden bei 1960 und 1895 cm^{-1} - mit einem $[CpMn(CO)_2(2,6\text{-dinitroanilin})]$-Komplex vereinbar ist. Die Verbindung erwies sich jedoch als völlig unlöslich in CH_3OH, THF, Aceton, DMF, DMSO, Ether, Toluol und Pyridin und war daher keinen weiteren Untersuchungen zugänglich.

Während offensichtlich die "vorzeitig" ablaufenden Redoxreaktionen die Isolierung von $CpMn(CO)_2$-Nitroanilin-Komplexen verhinderten , dürften die sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in N,N-Diphenylamin und t-Butylamin dafür verantwortlich sein, daß davon ebenfalls keine $CpMn(CO)_2$-Komplexe erhalten werden konnten.

Mit o-Phenylendiamin konnte bisher nur der einkernige $[CpMn(CO)_2(o\text{-phenylendiamin})]$-Komplex 1g synthetisiert werden. Eine Chelatisierung von o-Phenylendiamin unter Bildung von $[CpMn(CO)(o\text{-phenylendiamin})]$ ließ sich nicht erreichen, obwohl o-Phenylendiamin in anderen Komplexen, wie z.B. $[Mn(o\text{-phenylendiamin})_{3,4}][ClO_4]$ [11], als Chelatligand fungieren kann. Die Bestrahlung von $[CpMn(CO)_2(o\text{-phenylendiamin})]$ in THF führte nur zur Rückbildung von $CpMn(CO)_2THF$; weniger polare Lösungsmittel zur Unterdrückung dieser Reaktion ließen sich aus Löslichkeitsgründen nicht verwenden.

Tab. 1: Charakteristische Daten der $CpMn(CO)_2NH_2R$-Komplexe 1

$CpMn(CO)_2L$		IR(KBr) [cm^{-1}]				Masse M^+	^1H-NMR [ppm] (a)			Ausbeute	C(%)	H(%)	N(%)	gef.
L =		ν_{NH}		ν_{CO}		[m/e]	δ_{Ar}	δ_{Cp}	$\delta_{Sub.}$	[%]				ber.
Anilin	1a	3325	3280	1900	1810	269	7,0	4,33	-	47	59,07 58,01	4,63 4,49	5,06 5,20	
o-Toluidin	1b	3335	3290	1913/1895 1915b	1845 1840b	283	6,95	4,43	2,23	45	61,71 59,38	5,33 4,98	4,92 4,95	
m-Toluidin	1c	3325	3280	1912 1915b	1812 1840b	283	6,75	4,30	2,25	46	59,82 59,38	5,24 4,98	4,63 4,95	
p-Toluidin	1d	3320	3280	1910	1820	283	6,90	4,30	2,20	30	57,10 59,38	5,02 4,98	4,42 4,95	
2,6-Xylidin	1e	3335	3290	1909 1925b	1820 1850b	297	6,81	4,42	2,38	41	58,89 60,61	5,40 5,43	4,26 4,71	
3,5-Xylidin	1f	3335	3280	1895 1920b	1820/1795 1845b	297	6,55	4,33	2,18	33	61,07 60,61	5,79 5,43	4,11 4,71	
3,4-Xlidin	1g	3335	3285	1912 1910b	1820/1798 1840b	297	6,75	4,33	2,05	40	60,75 60,61	5,52 5,43	4,13 4,71	
2,4-Xylidin	1h	3335	3285	1898 1920b	1827/1805 1850b	297	6,86	4,35	2,25	46	61,84 60,61	5,58 5,43	4,09 4,71	

[illegible] thylanilin	1k	[illegible]	3290	1915/1900 1925b	1810 1850b	311	6,63	4,38	2,22	34	59,56 61,74	5,79 5,18	3,76 4,50
n-Butylamin	1l	3330	3290	1911/1885	1801	249				50	53,05 53,02	6,59 6,47	5,58 5,62
m-Anisidin	1m	3340	3295	1909	1820/1799	299	6,57	4,33	3,76	48	55,44 56,21	4,67 4,72	4,00 4,68
m-Chloranilin	1n	3360	3310	1900	1820/1790	303				29	52,52 51,43	3,91 3,65	4,08 4,61
m-Bromanilin	1o	3340	3300	1900	1825/1790	-				25	45,47 44,86	3,29 3,19	3,07 4,10
m-Iodanilin	1p	3340	3285	1900	1820/1790	395				31	38,81 39,52	2,98 2,80	2,97 3,54
o-Phenylen-diamin	1q	3300	3220	1905	1805	-	6,7	4,5	2,7(NH_2)	38	54,55 54,94	4,89 4,61	9,49 9,85
[{$CpMn(CO)_2$}$_2$ $NH_2C_6H_4NH_2$]	2	3300	3280	1905	1805	-	6,8	4,3		48	53,06 52,20	4,10 3,94	6,38 6,09

a) in d_6-Aceton ; b) in THF

Wenn man gemäß Gl. 2

$$CpMn(CO)_2THF + p\text{-}NH_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow[20^oC]{THF} \frac{1}{2}\,[\{CpMn(CO)_2\}_2NH_2C_6H_4NH_2] \quad \underline{\underline{2}} \quad + NH_2C_6H_4NH_2 \qquad (2)$$

die THF-Lösung von $CpMn(CO)_2THF$ mit festem p-Phenylendiamin versetzt und wie üblich aufarbeitet, erhält man nach der Umkristallisation ausschließlich den zweikernigen p-Phenylendiamin-Komplex $\underline{\underline{2}}$. Er erweist sich als der oxidationsempfindlichste "Anilin"-Komplex. Um bei seiner Synthese eine vorzeitige Oxidation zu blauen Produkten zu vermeiden, muß auf peinlichsten O_2-Ausschluß geachtet werden.

Mit dem m-Toluidin-Komplex $\underline{\underline{1c}}$ wurde untersucht, ob die NH_2-Gruppen der Anilin-Komplexe deprotoniert werden können. Wenn man den Komplex $\underline{\underline{1c}}$ gemäß Gl. 3

$$[CpMn(CO)_2(m\text{-}NH_2C_6H_4CH_3)] + 4\ Na[N(SiMe_3)_2] \xrightarrow[-NH(SiMe_3)_2]{Toluol/-20^oC} Na[CpMn(CO)_2(m\text{-}NHC_6H_4CH_3)] \qquad (3)$$

$\underline{\underline{1c}}$

mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ umsetzt, schlägt die Farbe der Reaktionslösung von orange nach tiefrot um. Da im IR-Lösungsspektrum gleichzeitig die ν_{CO}-Banden des Toluidin-Komplexes bei 1922 und 1847 cm^{-1} verschwinden und zwei neue ν_{CO}-Banden bei 1885 und 1805 cm^{-1} auftreten, ist anzunehmen, daß sich gemäß Gl. 3 der anionische Tolylamid-Komplex gebildet hat. Seine

extreme Empfindlichkeit gegenüber O_2 - es wird sofort der Toluidinyl-Komplex gebildet (siehe 2.3.)- und gegen Spuren von Feuchtigkeit - es bildet sich der Toluidin-Komplex 1c zurück- verhinderten bislang seine Isolierung.

Abb. 2: ν_{CO}-IR-Spektrum von $[CpMn(CO)_2$-(m-Toluidin)] in Toluol bei -20°C (—) und nach der Umsetzung mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ (---).

2.2. Versuche zur Darstellung von $CpRe(CO)_2NH_2R$-Komplexen

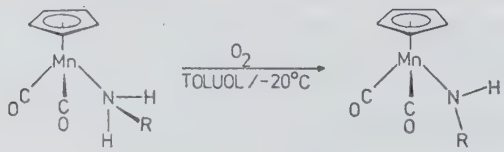
Da sich die zu den $CpMn(CO)_2$-Komplexen analogen $CpRe(CO)_2$-Verbindungen häufig durch größere Stabilität auszeichnen, wie z.B. $[CpRe(CO)_2N_2]$ im Vergleich zu $[CpMn(CO)_2N_2]$[12], wurde auch versucht, die entsprechenden $CpRe(CO)_2$-Komplexe zu erhalten. Diese Versuche verliefen jedoch bisher wenig befriedigend, was möglicherweise durch die hohe Stabilität des $CpRe(CO)_2THF$-Komplexes [12] und die daraus resultierende erschwerte Substituierbarkeit des THF-Liganden bedingt ist. Bei der Umsetzung gemäß Gl. 4

$$CpRe(CO)_2THF + NH_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow{THF/50^\circ C} [CpRe(CO)_2NH_2C_6H_4CH_3] \quad (4)$$

konnte zwar ein Produkt erhalten werden, dessen IR- und Massenspektren (ν_{NH}: 3300 und 3240 cm^{-1}; ν_{CO}: 1885 und 1805 cm^{-1}; m/e =414) mit der Bildung von [$CpRe(CO)_2$(m-toluidin)] vereinbar sind, alle Versuche jedoch, die Verbindung in analysenreiner Form zu erhalten, verliefen bislang ergebnislos.
In orientierenden Versuchen wurde diese Verbindung auch mit H_2O_2 und $Pbac_4$ in THF oxidiert, wobei aber ohne Farbänderung IR-spektroskopisch nur die Zerstörung des $CpRe(CO)_2$-Systems beobachtet werden konnte.
Wird das Lösungsmittel THF durch Toluol ersetzt, so beobachtet man bereits beim Auflösen des THF-Komplexes in Toluol eine Zersetzung des THF-Komplexes. Wird das Lösungsmittel abkondensiert, so läßt sich der Rückstand IR- und massenspektrometrisch als das bereits früher auf anderem Wege dargestellte [$Cp_2Re_2(CO)_5$] [13] charakterisieren.

2.3. Oxidation der $CpMn(CO)_2$Anilin-Komplexe 1; Synthese von Aminyl- und Benzochinondiimin-Komplexen

Wenn man gemäß Gl. 5



(5)

in Toluollösungen der $CpMn(CO)_2$Anilin-Komplexe 1 Luft ein-

leitet, verfärbt sich die rotbraune Lösung momentan tiefblau. Gleichzeitig läßt sich IR-spektroskopisch beobachten, daß die ν_{CO}-Banden der Ausgangskomplexe bei etwa 1900 und 1820 cm^{-1} verschwinden und zwei neue Banden bei etwa 1960 und 1900 cm^{-1} entstehen (Abb. 3).

Abb. 3: ν_{CO}-IR-Spektrum von $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidin})]$(——) in Toluol und nach der Oxidation mit PbO_2 bei -20°C zu $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidinyl})]$ (---).

Die Oxidationsreaktion läßt sich besser steuern, wenn man statt Luftsauerstoff H_2O_2 verwendet; in der überwiegenden Zahl der Oxidationen wurden die besten Ergebnisse jedoch mit PbO_2 erzielt, das bei -20°C einfach zur Toluollösung des Anilin-Komplexes gegeben wird. Für eine innige Durchmischung der Lösung empfiehlt es sich, den Reaktionskolben bei -20°C in ein Ultraschallbad zu stellen.
Unabhängig davon, welches Oxidationsmittel verwendet wird, läßt sich das blaue Oxidationsprodukt mit der gleichen Methode isolieren. Nach der Oxidation wird filtriert, alle flüchtigen Bestandteile werden bei -20°C im HV abkondensiert und der blauschwarze Rückstand wird aus Toluol/Hexan bei 0/-78°C umkristallisiert.

Die Isolierung eines definierten Oxidationsproduktes gelang nicht, wenn der Phenylring des Anilinliganden o,o'- substituiert war. Sowohl im Falle von [$CpMn(CO)_2$(2,6-xylidin)] 1e als auch bei [$CpMn(CO)_2$(2,4,6-trimethylanilin)] 1k wurde keine Blaufärbung der Lösung beobachtet; bei Einsatz eines großen Überschusses an Oxidationsmittel tritt nur Zersetzung zu CO-freien Produkten ein. Der [$CpMn(CO)_2$(p-toluidin)]-Komplex 1d ließ sich zwar zu einer blauen Verbindung oxidieren, diese Verbindung war jedoch selbst bei -78°C so instabil, daß bei der Aufarbeitung wiederum nur ν_{CO}-freie Produkte erhalten wurden.

Es läßt sich zwar bislang noch nicht endgültig feststellen, ob die Stellung der Substituenten wirklich einen entscheidenden Einfluß auf die Oxidation ausübt, aber die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, daß meta-Substituenten die Oxidation erleichtern und auch zu besonders stabilen Produkten führen. Die spektroskopischen Daten (siehe Tab. 2) werden von den Substituenten allerdings nur geringfügig beeinflußt.

Es wurde deswegen auch darauf verzichtet zu versuchen, alle Aminyl-Komplexe in analysenreiner Form zu erhalten. Als Reinigungsoperation kommen dafür nur Umkristallisationen in Frage, da bei der Chromatographie über SiO_2 bzw. Al_2O_3 - auch bei Temperaturen von -80°C- stets Zersetzung beobachtet wird. Eingehend wurde insbesondere der in analysenreiner Form erhältliche [$CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)]-Komplex 3c untersucht.

Die tiefblaue Farbe der Oxidationsprodukte rührt von einer intensiven Absorptionsbande im sichtbaren Bereich her; sie

Tab. 2: Charakteristische Daten der Aminyl-Komplexe 3

$CpMn(CO)_2L$		IR(KBr) ν_{NH}	$[cm^{-1}]$ ν_{CO}		M^+ [m/e]	Ausbeute [%]	C(%)	H(%)	N(%)	gef. ber.
L = Anilinyl	3a	3340	1965	1895	268	23	57,21 58,23	4,12 4,13	4,86 5,22	
L = o-Toluidinyl	3b	3350	1965	1885	282	22	60,05 59,58	4,87 4,64	4,46 4,96	
L = m-Toluidinyl	3c	3340	1959	1902	282	28	59,50 59,58	4,68 4,64	4,93 4,96	
L = 3,5-Xylidinyl	3d	3340	1955	1898	296	27	61,20 60,81	5,50 5,13	4,57 4,72	
L = 3,4-Xylidinyl	3e	3340	1955	1900	296	28	61,88 60,81	5,43 5,13	4,35 4,72	
L = 2,4-Xylidinyl	3f	3360	1945	1875	296	23	61,14 60,81	5,34 5,13	4,38 4,72	
L = m-Anisidinyl	3g	3450	1960	1920/1905	298	25	53,10 52,37	3,92 3,38	4,31 4,70	
L = m-Bromanilinyl	3h	3340	1960	1900	-	19	43,35 44,99	2,68 2,90	3,59 4,03	
L = m-Iodanilinyl	3i	3340	1960	1905/1895	394	22	37,54 39,62	2,52 2,56	2,59 3,55	
$[\{CpMn(CO)_2\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH]$ 4		3300	1910/1890	1850	-	45	52,53 52,43	3,62 3,52	6,00 6,11	

wird für $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidinyl})]$ bei λ_{max} = 670 nm (ε_{max} = 4060 l/cmmol) beobachtet.

Alle blauschwarzen Oxidationsprodukte weisen in ihren KBr-IR-Spektren jeweils noch eine scharfe ν_{NH}-Bande auf (Abb. 4).

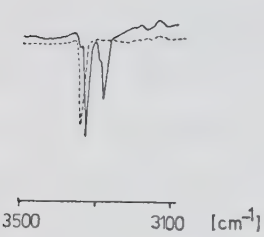


Abb. 4: ν_{NH}KBr-IR-Spektrum von $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidin})]$(——) und von $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidinyl})]$(---).

Dies deutete bereits zu anfang der Untersuchungen darauf hin, daß sich bei der Oxidation nicht die eigentlich gesuchten Nitren-Komplexe $[CpMn(CO)_2NR]$ bzw. $[\{CpMn(CO)_2\}_2NR]$ gebildet haben konnten, sondern daß von der NH_2-Gruppe der Anilin-Komplexe nur ein H-Atom oxidativ abgespalten worden war.
Die Schlußfolgerung, daß sich die Aminyl-Komplexe $[CpMn(CO)_2NHR]$ gebildet hatten, wurde durch die Massenspektren gestützt, in denen sich stets $[CpMn(CO)_2NHR]^+$-Ionen beobachten ließen. $[CpMn(CO)_2NHR]$-Komplexe müssen wegen ihrer ungeraden Elektronenzahl paramagnetisch sein. Dies wurde dadurch bestätigt, daß sich keine ^{1}H-NMR-, wohl aber ESR-Spektren erhalten ließen. Das ESR-Spektrum von z.B. $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidinyl})]$ 2c in Aceton bei -30°C (Abb. 5) weist ein Sextett mit einer Kopplungs-Konstante $a_{^{55}Mn}$ = 5,0 mT und einen g-Faktor g = 2,0114 (bezogen auf den Standard 2,2,6,6-Teramethylpiperidinoxid [14])

auf. Aus diesen Werten sowie der fehlenden Kopplung zu N-

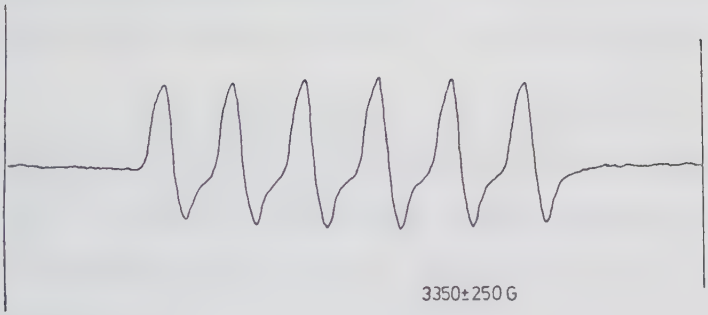
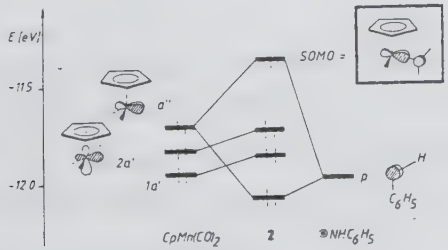


Abb. 5: ESR-Spektrum von $[CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)$]$ 3c in Aceton bei -30°C.

oder H-Kernen läßt sich folgern, daß das ungepaarte Elektron in einem Molekülorbital von überwiegend Metallcharakter lokalisiert ist; MO-Modellrechnungen stützen diese Annahme [15].



Schema 1: Vereinfachtes Wechselwirkungsdiagramm für Metallkomplexfragment $CpMn(CO)_2$ und Aminylradikal [15].

Das ungepaarte Elektron der Aminyl-Komplexe wurde schließlich auch noch durch die Bestimmung des magnetischen Momentes im festen Zustand (Gouy-Waage, 295°K) nachgewiesen; $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidinyl})]$ besitzt ein magnetisches Moment von $\mu = 2{,}2$ BM.

Die Aminyl-Komplexe $[CpMn(CO)_2NHR]$ könnten prinzipiell auch als "Amid"-Komplexe bezeichnet werden. Gegen eine solche Bezeichnung sprechen jedoch folgende Überlegungen: 1) Die Aminyl-Komplexe werden oxidativ aus den Anilin-Komplexen erhalten; 2) wenn der NHR-Ligand formal einfach negativ geladen ist, muß der $CpMn(CO)_2$-Rest die entgegengesetzte Ladung tragen, $CpMn(CO)_2^+$-Verbindungen sind jedoch nicht einmal als $CpMn(CO)_2Cl$ oder ähnliche Verbindungen bekannt; 3) gegen eine Betrachtung als Mn(II)-Komplex mit negativ geladenen C_5H_5- und NHR-Liganden spricht die Kopplungskonstante $a_{55_{Mn}}$, die nur halb so groß ist, wie sie üblicherweise in Mn(II)-Komplexen, z.B. $[Mn(CH_3CN)_6]^{2+}$ [16], beobachtet wird; 4) schließlich weisen die MO-Berechnungen auf die Ähnlichkeit zwischen den Aminyl-Komplexen und den isoelektronischen Carbenkomplex-Radikalanionen $[CpMn(CO)_2CR_2]^{\cdot-}$ hin, in denen zweifellos nur kovalente Bindungen vorliegen.

Bei der Oxidation des zweikernigen p-Phenylendiamin-Komplexes 2 läßt sich kein Aminyl-Komplex abfangen. Sowohl bei der Umsetzung mit Luft, H_2O_2 wie auch PbO_2 tritt sofort ein Farbumschlag der braunen Lösung nach tiefblau ein. Das isolierte Produkt erweist sich als der nach Gl. 6

$$[\{CpMn(CO)_2\}_2NH_2C_6H_4NH_2] \xrightarrow[\text{Toluol/0}^{\circ}\text{C}]{\text{Oxidation}} [\{CpMn(CO)_2\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH] \quad \underline{4}$$

$$+ \text{ Nebenprodukte} \qquad (6)$$

gebildete zweikernige p-Benzochinondiimin-Komplex $\underline{4}$.
Im Gegensatz zu den entsprechenden $Cr(CO)_5$-Verbindungen (siehe 2.9.) läßt sich hier der p-Benzochinondiimin-Komplex auf oxidativem Wege mühelos in elementaranalytisch reiner Form erhalten. Er fällt nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung in blauschwarzen Mikrokristallen an, die in THF, Aceton und Toluol nur mäßig löslich sind.
Während sich die ν_{CO}-Frequenzen von Anilin- und entsprechendem Anilinyl-Komplex deutlich unterscheiden, beobachtet man bei den Phenylendiamin- und Benzochinondiimin-Komplexen nur einen geringen Frequenzunterschied (vergl. Tab.1 und 2), was wieder auf den besonderen Charakter der Aminyl-Komplexe hinweist.
Außer durch die intensive Farbe (λ_{max} = 800 nm, ε_{max} = 23500 l/cmmol) läßt sich der Komplex $\underline{4}$ noch durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum charakterisieren; neben dem C_6H_4-Multiplett bei 6,8 ppm bzw. dem Cp-Signal bei 4,9 ppm tritt das Signal der NH-Protonen bei 10,8 ppm auf. Seine große chemische Verschiebung ist typisch für Protonen an sp^2-hybridisiertem Stickstoff [17]. In den Massenspektren ließen sich zwar keine Molekülionen beobachten, wohl aber Fragmentionen wie z.B. $[CpMn(CO)_2HN{=}C_6H_4{=}NH]^+$.

Im Gegensatz zu der leichten Oxidation und Isolierung des Oxidationsproduktes des p-Phenylendiamin-Komplexes ließ sich bei der Oxidation des o-Phenylendiamin-Komplexes 1q mit PbO_2 oder $Pbac_4$ kein Benzochinondiimin-, geschweige denn ein Aminyl-Komplex isolieren.
Bei der Umsetzung gemäß Gl. 7

$$[CpMn(CO)_2(\text{o-phenylendiamin})] \xrightarrow[THF]{Pbac_4/-25^oC} \text{blaugrünes Produkt} \quad (7)$$

wird zwar auch ein Farbumschlag von orange nach blaugrün sowie eine Verschiebung der ν_{CO}-Frequenzen von 1920 und 1845 cm^{-1} nach 1945 und 1895 cm^{-1} beobachtet, die eindeutig auf eine Oxidation des o-Phenylendiamin-Komplexes hinweisen, das gebildete Produkt ließ sich wegen seiner Zersetzlichkeit jedoch nicht isolieren. Bei der Aufarbeitung wurde jeweils nur der Ausgangskomplex neben Zersetzungsprodukten erhalten. Es konnte daher bislang nicht entschieden werden, ob sich gemäß Gl. 7 oxidativ ein $[CpMn(CO)_2(\text{o-phenylendiaminyl})]^+$- oder ein $[CpMn(CO)_2(\text{o-benzochinondiimin})]$-Komplex bildet. Auch der letztere Komplex dürfte sehr instabil sein; o-Benzochinondiimin ist in freiem Zustand nicht existent und ließ sich bisher nur in einigen Komplexen, wie z.B. $[Ru(bipy)_2(o\text{-}C_6H_4(NH)_2)][PF_6]$ [18] und $[Fe(CN)_4(o\text{-}C_6H_4(NH)_2][ClO_4]$ [19], als Chelatligand nachweisen.

2.4. Reaktionen der Aminyl-Komplexe 3

Nicht zuletzt die hohe chemische Reaktivität der $[CpMn(CO)_2NHR$ Komplexe spricht für ihre Bezeichnung als radikalische Aminyl-

Komplexe. Ihre dominierende Reaktion ist die Wiederanlagerung eines H-Atomes unter Rückbildung des entsprechenden Anilin-Komplexes gemäß Gl. 8:

$$[CpMn(CO)_2NHR] + H^{\bullet} \longrightarrow [CpMn(CO)_2NH_2R] \qquad (8)$$

Dieses H-Atom kann offensichtlich aus den meisten Lösungsmitteln abstrahiert werden. Dadurch wird auch verständlich, warum die Isolierung der analysenreinen Aminyl-Komplexe aus Toluol, nicht aber aus THF möglich ist, das über aktivierte CH-Bindungen verfügt. Wenn die Oxidation der Anilin-Komplexe gemäß Gl. 5 statt in Toluol in THF durchgeführt wird, läßt sich zwar IR-spektroskopisch im ν_{CO}-Bereich des Lösungsspektrums das gleiche Bandenmuster beobachten, nach Abkondensation des THF ist die Farbe der erhaltenen Produkte jedoch deutlich heller; IR-spektroskopisch lassen sich in diesen Produkten neben dem Aminyl- auch der Anilin-Komplex, sowie größere Mengen $CpMn(CO)_3$ identifizieren.

Die Rückbildung der Anilin- aus den Aminyl-Komplexen ist selbst in Toluol zu beobachten; sie verläuft darin jedoch relativ langsam, so daß man im ursprünglich reinen Aminyl-komplex erst nach etwa 10h bei -20°C wieder den Anilin-Komplex nachweisen kann.

Viel rascher erfolgt diese Reaktion - wie bereits erwähnt- in Lösungsmitteln mit aktivierten CH-Bindungen. Wenn man z.B. reines $[CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)$]$ in THF-d_8 oder Aceton-d_8 löst, läßt sich von diesen Lösungen zunächst kein ^{1}H-NMR-Spektrum erhalten. Nach etwa 1h bei 38°C beginnen jedoch Resonanzsignale zu erscheinen, die unter anderem $CpMn(CO)_3$

sowie $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidin})]$ zugeordnet werden können. Die Farbe der ursprünglich tiefblauen Lösung ist dabei nach braungrün umgeschlagen; durch Zugabe von PbO_2 läßt sich wieder eine blaue Lösung erhalten.

Die Umwandlung des Toluidinyl- in den Toluidin-Komplex ist auch gezielt durch Reduktion nach Gl. 9 möglich :

$$\underset{\underline{3c}}{[CpMn(CO)_2NHC_6H_4CH_3]} \xrightarrow[\text{Toluol/}-10^{\circ}C]{LiBEt_3H} \underset{\underline{1c}}{[CpMn(CO)_2NH_2C_6H_4CH_3]} \quad (9)$$

Bei Zugabe einer Hexan-Lösung von $LiBEt_3H$ schlägt die Farbe der Toluollösung von $\underline{3c}$ sofort von blau nach braun um; der gebildete Toluidin-Komplex kann anschließend IR- sowie massenspektrometrisch identifiziert werden.

Die leichte Rückbildung der Anilin-Komplexe läßt sich am ehesten mit der Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am N-Atom des Aminyl-Komplexes erklären. Andererseits legen die ESR-Spektren wie auch die MO-Berechnungen die vorwiegende Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Metallzentrum nahe, so daßgemäß der mesomeren Grenzstruktur 1b das N-Atom

$\underline{Ia}$ $\underline{Ib}$

ein freies Elektronenpaar aufweist. Dieses freie Elektronenpaar sollte zur Koordination an Lewis-Säuren befähigt sein.

Hinweise auf diese Koordinationsmöglichkeit lassen sich durch den Vergleich der Massenspektren einiger Anilin- und Anilinyl-Komplexe erhalten.

Im EI (Elektronenstoßionisations)-Massenspektrum von $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidin})]$ treten neben dem Molekülion bei m/e = 283 auch noch etwas intensitätsschwächere Ionen bei $[M+1]^+$ und $[M+2]^+$ auf, die den $[M+H]^{\pm}$ und $[M+2H]^+$-Ionen zuzuordnen sind. Für das korrespondierende $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidinyl})]$ werden neben dem M^+-Ion bei m/e = 282 ebenfalls intensitätsschwächere $[M+H]^+$- und $[M+2H]^+$-Ionen beobachtet. Im Gegensatz zum Toluidin-Komplex findet man hier jedoch auch ein $[M-H]^+$-Ion bei m/e = 281, das dem Ion des einkernigen Nitren-Komplexes $[CpMn(CO)_2NC_6H_4CH_3]$ zuzuordnen ist. Zusätzlich erscheinen Ionen bei m/e 429 und 430 sowie 401 und 402; sie lassen sich mit dem zweikernigen Tolyl-Nitren-Komplex $[CpMn(CO)_2NC_6H_4CH_3CpMn(CO)_{1,2}]$ bzw. dem zweikernigen Aminyl-Komplex $[CpMn(CO)_2HNC_6H_4CH_3CpMn(CO)_{1,2}]$ vereinbaren, die im Massenspektrometer durch Abspaltung von jeweils einem bzw. zwei CO-Liganden aus dem Tolylnitren-Komplex $[\{CpMn(CO)_2\}_2 m\text{-}NC_6H_4CH_3]$ bzw. Aminyl-Komplex $[\{CpMn(CO)_2\}_2 m\text{-}HNC_6H_4CH_3]$ gebildet werden. In den FD (Felddesorptions)-Massenspektren des Toluidinyl-Komplexes ist hingegen nur das Molekülion $[CpMn(CO)_2NHC_6H_4CH_3]^+$ bei m/e = 282 zu beobachten. Oxidationsprodukte, wie N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin-Komplexe, wie sie bei der Oxidation von $Cr(CO)_5$Anilin-Komplexen beobachtet werden (siehe 2.7.), konnten weder in den EI- noch FD-Spektren beobachtet werden.

Die Versuche, diese zweikernigen Tolylnitren- bzw Aminyl-Komplexe in Substanz zu isolieren, verliefen bisher jedoch

erfolglos.

Wenn man gemäß Gl 10

$$\underset{\underline{\underline{3c}}}{[CpMn(CO)_2NHC_6H_4CH_3]} + CpMn(CO)_2THF \xrightarrow[-50^{o}C]{Toluol} Produkte \qquad (10)$$

eine Toluol-Lösung von $\underline{\underline{3c}}$ mit der äquimolaren Menge $CpMn(CO)_2TH$ in fester Form versetzt, schlägt die Farbe der Lösung allmählich von tiefblau nach tiefrot um. Gleichzeitig läßt sich IR-spektroskopisch das teilweise Verschwinden der ν_{CO}-Banden des Toluidinyl-Komplexes und die Bildung von zwei neuen ν_{CO}-Banden bei 1900 und 1850 cm^{-1} beobachten. Der Farbumschlag und die neuen ν_{CO}-Banden weisen zweifelsfrei auf eine Reaktion hin, ein zweikerniger Toluidinyl-Komplex ließ sich jedoch nicht isolieren. Nach Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile erhält man ein braunes Produkt, in dem IR-spektroskopisch als Hauptprodukt $CpMn(CO)_3$ nachweisbar ist. Zwei weitere ν_{CO}-Banden bei 1850 sowie 1900 cm^{-1} - diese Bande war nur als Schulter der ν_{CO}-(E)-Bande von $CpMn(CO)_3$ zu beobachten- deuten auf eine weitere Verbindung hin, diese ließ sich jedoch nicht in reiner Form isolieren. Die EI-Massenspektren weisen zwar wieder die Fragmentionen der zweikernigen Toluidinyl- bzw Tolylnitren-Komplexe bei m/e = 430 und 429 bzw 402 und 401 auf, da diese Ionen jedoch bereits bei den Spektren des reinen Toluidinyl-Komplexes zu beobachten sind, können sie hier nicht ohne weiteres als Indiz für die gezielte Synthese der zweikernigen Komplexe dienen. Auch mit $Cr(CO)_5$- als koordinationsfähigem Fragment konnte bisher ebenfalls keine definierte Verbindung isoliert werden.

Auch wenn man den Toluidinyl-Komplex $[CpMn(CO)_2NHC_6H_4CH_3]$ mit anderen Lewis-Säuren umsetzt, beobachtet man eine rasche Reaktion. Bei der Umsetzung nach Gl. 11

$$[CpMn(CO)_2NHC_6H_4CH_3] + BH_3 \cdot OEt_2 \xrightarrow[-20^\circ C]{\text{Toluol}} [CpMn(CO)_2NHC_6H_4CH_3]BH_3 \qquad (11)$$

schlägt die Farbe der tiefblauen Lösung sofort nach tiefrot um, gleichzeitig nimmt unter geringfügiger Frequenzverschiebung die Intensität der ν_{CO}-Banden um etwa zwei Drittel ab. Aus dieser Beobachtung läßt sich wieder eine Adduktbildung folgern, das Addukt selbst konnte jedoch nicht isoliert werden. Beim Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man neben relativ viel $CpMn(CO)_3$ nur den Aminyl-komplex in geringen Mengen zurück. Die Banden des entsprechenden Toluidin-Komplexes waren überraschenderweise nicht zu beobachten, obwohl BH_3 ähnlich wie $LiBEt_3H$ als Reduktionsmittel hätte fungieren können.
Mit BF_3, das ebenfalls als Etherat eingesetzt wurde, trat nur eine sofortige Zersetzung des Aminyl-Komplexes unter Farbumschlag nach orangerot und Bildung von $CpMn(CO)_3$ ein.

In einem weiteren Experiment wurde schließlich versucht, den Aminyl-Liganden mit CO unter schwach oxidierenden Bedingungen gemäß Gl. 12

$$[CpMn(CO)_2NHR] + CO \xrightarrow[\text{Toluol}/0^\circ C]{PbO_2} CpMn(CO)_3 + RNCO + \text{Nebenprodukte} \qquad (12)$$

als Isocyanat abzuspalten.

In keinem Fall, auch bei Drucken von 100 bar, konnte IR-spektroskopisch eine Reaktion nach Gl. 12 beobachtet werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur war nicht möglich, da sonst lediglich die Rückbildung des Anilin-Komplexes erfolgt.

Setzt man $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidinyl})]$ in Hexan bei $-10^{\circ}C$ mit einem Überschuß des in Lösung teilweise dissozierten $Co_2(CO)_8$ [20] um, so läßt sich im IR-Spektrum (Abb. 6) die Bildung von zwei neuen Banden bei 1985 und 1968 cm^{-1} beobachten; die Banden des Aminyl-Komplexes verschwinden dabei völlig.

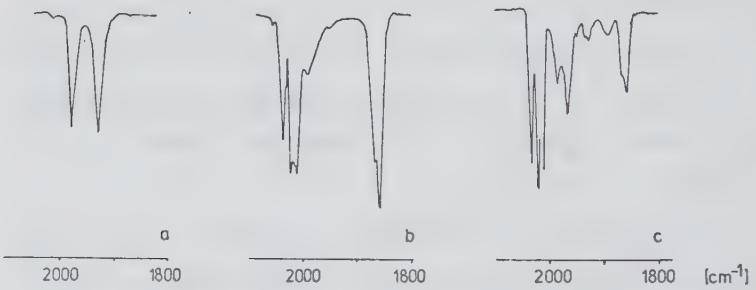


Abb. 6: ν_{CO}-Lösungsspektrum von a) $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidinyl})]$ in Hexan bei $-10^{\circ}C$, b) $[Co(CO)_4]_2$ in Hexan, c) der Umsetzung des m-Toluidinyl-Komplexes mit $[Co(CO)_4]_2$ in Hexan bei $-20^{\circ}C$.

Weder durch Abkondensation der flüchtigen Bestandteile und anschließender Umkristallisation des Rückstandes noch durch Chromatographie ließ sich dabei ein Produkt isolieren, dem die in Lösung beobachteten neuen ν_{CO}-Banden zuzuordnen sind. Es kann somit lediglich vermutet werden, daß das instabile Produkt der zweikernige $[CpMn(CO)_2NHRCo(CO)_4]$-Komplex ist.

2.5. Versuche zur Darstellung von $ArenCr(CO)_2NH_2R$-Komplexen

Nach den Untersuchungen über die Reaktivität der $CpMn(CO)_2$-Komplexe lag es nahe, auch zu versuchen, die dazu isoelektronischen $ArenCr(CO)_2NH_2R$-Komplexe (Aren = C_6H_6, $C_6H_3Me_3$, C_6Me_6) zu synthetisieren und ihr Oxidationsverhalten zu studieren. Dazu wurden die durch Bestrahlung von $ArenCr(CO)_3$ in THF gebildeten $ArenCr(CO)_2THF$-Komplexe gemäß Gl. 13

$$ArenCr(CO)_2THF + NH_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow[20^oC]{THF} ArenCr(CO)_2NH_2C_6H_4CH_3 \quad (13)$$

mit m-Toluidin umgesetzt. Bei der Bestrahlung muß in Argon-gesättigtem THF gearbeitet werden, da sich sonst die N_2-Komplexe $[\{ArenCr(CO)_2\}_{1,2}N_2]$ bilden [21].

Bei der Umsetzung von $C_6H_6Cr(CO)_2THF$ mit m-Toluidin gemäß Gl. 13 wird das Lösungsmittel nach 2h Reaktionszeit abkondensiert. In dem gelben Rückstand läßt sich hauptsächlich $C_6H_6Cr(CO)_3$ nachweisen; die Banden eines weiteren Produktes bei 1750 und 1885 cm^{-1} deuten zwar auf die Bildung einer Dicarbonylspezies hin, es gelingt jedoch nicht, diese in reiner Form zu erhalten.

Bei der Umsetzung von $C_6H_3Me_3Cr(CO)_2THF$ mit m-Toluidin werden nach Aufarbeitung der Reaktionslösung tiefrote Kristalle erhalten, die beim Trocknen im HV zu einem schwach rosa gefärbten Pulver verwittern. Das so erhaltene Produkt ist extrem pyrophor und in CH_3OH, Aceton, DMSO, THF, Toluol und DMF völlig unlöslich. Ein unter Argon abgefüllter KBr-Preßling zeigt ν_{NH}-Banden bei 3340 und 3295 cm^{-1} und ν_{CO}-Banden bei 1840 und 1780 cm^{-1} (Abb. 7). Aufgrund der extremen Schwerlöslichkeit läßt sich die Verbindung jedoch nicht durch Umkristallisation oder Chromatographie in elementaranalytisch reiner Form erhalten. Eine weitere Charakterisierung war daher nicht möglich.

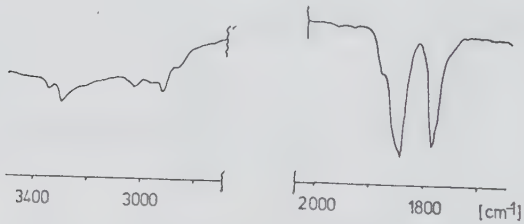


Abb. 7: KBr-IR-Spektrum des bei der Umsetzung von $C_6H_3Me_3Cr(CO)_2THF$ mit m-Toluidin erhaltenen Rückstandes.

Bei der Umsetzung von $C_6Me_6Cr(CO)_2THF$ mit m-Toluidin gemäß Gl. 7 läßt sich zwar in Lösung die Bildung einer neuen Dicarbonylspezies mit ν_{CO}-Banden bei 1835 und 1710 cm^{-1} beobachten, jedoch erhält man nach Abkondensation des Lösungsmittels wiederum lediglich ein Produktgemisch mit über-

wiegend $C_6Me_6Cr(CO)_3$, das aufgrund der schlechten Lösungseigenschaften nicht weiter aufgetrennt werden konnte.
Somit wurden lediglich bei der Umsetzung mit $[C_6H_3Me_3Cr(CO)_2THF]$ deutliche Hinweise auf die Bildung eines [ArenCr(CO)$_2$(m-toluidin)]-Komplexes gefunden. Bereits frühere Untersuchungen hatten gezeigt, daß die Cr-N-σ-Bindung in den ArenCr(CO)$_2$-Komplexen sehr instabil ist und dadurch die Isolierung von Komplexen mit σ-gebundenen Liganden außerordentlich erschwert wird [22].
Weitere Versuche mit ArenCr(CO)$_2$-Komplexen und anderen Abgangsgruppen als THF, wie z.B. Cyclopenten, wurden bisher noch nicht durchgeführt.

2.6. Synthese von $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexen (R= Aryl, Alkyl)

Wie eingangs erwähnt, wurden bereits bei früheren Untersuchungen über die Oxidation von $Cr(CO)_5$Anilinen tiefgefärbte Reaktionslösungen erhalten, deren Zusammensetzung jedoch bisher nicht geklärt werden konnte. Um wiederum den Einfluß der Substituenten am Anilin-Liganden auf die Isolierung der Oxidationsprodukte zu untersuchen, wurde deshalb zunächst eine Reihe verschieden substituierter $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexe synthetisiert.
Die NH_2R-Komplexe von $Cr(CO)_5$ lassen sich durch Umsetzung photochemisch erzeugter Lösungen von $Cr(CO)_5THF$ mit den entsprechenden Amin-Liganden nach Gl. 14 erhalten:

$$Cr(CO)_5THF + NH_2R \xrightarrow{THF/20^oC} Cr(CO)_5NH_2R + THF \qquad (14)$$

Als NH_2R-Liganden wurden dabei bevorzugt Aniline mit m-Substituenten im Benzolring gewählt, da sich bei den Versuchen mit dem $CpMn(CO)_2$-System gezeigt hatte, daß mit diesen Liganden die stabilsten Oxidationsprodukte erhalten werden (siehe 2.3.). Um die $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexe zu isolieren, wurde das Reaktionsgemisch von Gl. 14 zur Trockene gebracht und der Rückstand aus Toluol/Hexan bei 20°/-78°C umkristallisiert. Man erhält die intensiv gelben Verbindungen dann in mikrokristalliner Form. Sie sind an Luft längere Zeit unzersetzt handhabbar und lösen sich außer in Hexan gut in Toluol, THF, Aceton und CH_3OH, nicht jedoch in Wasser. Die wichtigsten spektroskopischen und analytischen Daten sind in Tab. 3 angegeben; die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Abgesehen von den Komplexen 5i und 5n werden in den Massenspektren die Molekülionen sowie die für $Cr(CO)_5$-Komplexe typischen fünf CO-Abspaltungen gefunden. Aus Tab. 3 ist fernerhin ersichtlich, daß Art und Stellung der Substituenten die Lage der ν_{NH}- und ν_{CO}-Banden bzw. δ_{NH}- und δ_{Ar}-Signale in IR- bzw ^1H-NMR-Spektren nur wenig beeinflussen. Die Verbindungen 5 zeigen in Lösung die für $M(CO)_5$-Komplexe charakteristischen ν_{CO}-Absorptionen, in den IR-KBr-Spektren erfolgt eine mehr oder weniger starke Aufspaltung der Banden (siehe Tab. 3). Es gelang nicht, $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexe mit R = 2,6-Dinitrophenyl sowie 2,4-Dinitrophenyl zu erhalten; ebensowenig konnte mit Diphenylamin ein Komplex isoliert werden.

Versuche, die zu den $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexen analogen $Mo(CO)_5$- sowie $W(CO)_5$-Verbindungen zu synthetisieren, wurden auf

wenige Amin-Liganden beschränkt. Gemäß Gl. 15

$$W(CO)_5THF + NH_2R \xrightarrow{THF/20^oC} W(CO)_5NH_2R + THF \quad (15)$$

wurden dabei analog zur Synthese der Cr-Komplexe 5 mit 3,5-Dimethylanilin und 3-Methoxyanilin $[W(CO)_5NH_2C_6H_3(CH_3)_2]$ sowie $[W(CO)_5NH_2C_6H_4OCH_3]$ in gelben Mikrokristallen erhalten. Die spektroskopischen Daten sind ebenfalls in Tab. 3 angeführt. Wie schon früher beobachtet [23], sind $Mo(CO)_5$-Komplexe mit N-Liganden häufig sehr instabil. Dies wurde auch bei der Umsetzung von $Mo(CO)_5THF$ mit verschiedenen Arylaminen festgestellt, so daß auf eingehendere Syntheseversuche verzichtet wurde. Z.B. ließ sich bei der Umsetzung gemäß Gl. 16

$$Mo(CO)_5THF + m\text{-}NH_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow[20^oC]{THF} [Mo(CO)_5(m\text{-}NH_2C_6H_4CH_3)] \quad (16)$$

die Bildung des $[Mo(CO)_5$(m-toluidin)]-Komplexes zwar IR-spektroskopisch beobachten, der Komplex selbst aber nicht isolieren. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels nahm die Intensität der ν_{CO}-Banden im IR-Spektrum kontinuierlich ab, und es wurden schließlich nur CO-freie, nicht näher charakterisierte Produkte erhalten. Versuche, nach Gl. 16 $[Mo(CO)_5$(m-toluidin)] bei tieferen Temperaturen, durch Bestrahlung von $Mo(CO)_6$ in THF oder Hexan in Gegenwart des Liganden oder thermisch in siedendem Toluol zu erhalten, führten bislang ebenfalls nicht zum Erfolg.

Tab. 3: Charakteristische Daten der $M(CO)_5NH_2R$-Komplexe mit M = Cr, W

$Cr(CO)_5L$		IR(KBr) [cm^{-1}]					^1H-NMR [PPM] a)			M^+	Ausbeute	C(%)	H(%)	N(%)
		NH		CO			Ar	NH	Sub.	[m/e]	[%]			
Anilin	5a	3360	3310	2060 1900	1990 1860	1960	6,8	5,2		285	45	48,14 46,33	3,08 2,47	4,46 4,91
m-Toluidin	5b	3360	3310	2070 1905	1969 1873	1945	6,7	5,3	2,3	299	42	48,11 48,17	2,95 3,03	4,60 4,68
3,5-Xylidin	5c	3375	3320	2072 1916	1986 1862	1850	6,6	5,2	2,2	313	67	49,95 49,85	3,62 3,54	4,36 4,47
3,4-Xylidin	5d	3358	3308	2070 1908	1966 1852	1950	6,8	5,1	2,3	313	57	49,91 49,85	3,56 3,54	4,38 4,47
2,6-Xylidin	5e	3375	3320	2068 1875	1977 1857	1912	6,9	5,5	2,5;2,2	313	51	49,81 49,85	3,56 3,54	4,37 4,47
2,4,6-Trimethylanilin	5f	3370	3320	2070 1875	1950 1855	1920				327	65	51,73 51,52	4,12 4,02	4,06 4,28
m-Fluoranilin	5g	3380	3328	2073 1882	1955	1912	6,9			303	40	43,72 43,58	2,01 1,99	4,59 4,62
m-Chloranilin	5h	3360	3307	2070	1920	1870	6,9			319	48	41,38 41,34	1,88 1,89	4,42 4,38
m-Bromanilin	5i	3350	3300	2065 1870	1947	1905	6,8			-	25	36,30 36,29	1,60 1,65	3,77 3,85

m-Iodanilin	5k	3355 1904	3300	2072 1962	1942 1867		6,9			411	67	32,18 32,14	1,52 1,47	3,46 3,41
m-Hydroxy-anilin	5l	3360 OH:3280	3318	2075 1860	1950 1850	1920	6,6	5,3	8,4	301	20	46,05 43,87	2,22 2,34	4,83 4,65
m-Anisidin	5m	3330	3290	2060 1875	1945 1853	1888	7,0	5,2	3,7	315	47	45,94 45,73	2,70 2,80	4,58 4,44
m-Nitroanilin	5n	3362	3298	2073	1990	1905	7,4			-	9	39,55 40,01	1,88 1,83	8,68 8,48
n-Butylamin	5o	3345	3300	2060 1875	1985 1848	1907	2,7;2,6;1,5;1,0			265	46	40,27 40,76	4,33 4,28	4,80 5,26
tert-Butylamin	5p	3325	3280	1960 1885	1960 1850	1918		3,1	1,2	265	23	40,84 40,76	4,34 4,28	5,21 5,26
2-Aminopyridin	5r	3500	3410	2070 1910	1970	1920				286	42	41,87 41,99	2,18 2,11	9,98 9,79
N,N-Dimethyl-p-phenylendi-amin	5s	3330		2060 1830	1930	1855	6,8	5,05	2,9	328	48	47,34 47,57	4,10 3,68	8,31 8,53
$NH_2C_6H_4NHC_6H_5$	7	3400 3310	3360	2070 1865	1960	1900	7,1	5,2		376	65	54,25 54,30	3,28 3,22	7,42 7,45
$[\{Cr(CO)_5\}_2$-$NH_2C_6H_4NH_2]$	9	3360	3310	2065 1916	1995 1840	1960	7,03	5,2		-	77	39,49 39,04	1,78 1,64	5,58 5,69

$[Cr(CO)_5$-$NH_2C_6H_4NH_2]$	11	3410 3335	3380	2070 1865	1995 1845	1930	6,6	5,0;4,3	300	46	44,29 44,01	2,75 2,69	9,31 9,33
$W(CO)_5L$ L =													
3,5-Xylidin		3350	3290	2062 1900	1955	1925			445	34	35,37 35,08	2,59 2,49	3,12 3,15
m-Anisidin		3300	3265	2060	1930	1870			447	18	32,28 32,24	2,09 2,03	3,11 3,13
$[\{W(CO)_5\}_2$-$NH_2C_6H_4NH_2]$		3350	3300	2080 1915	1990 1855	1960			-	68	24,77 25,48 25,42	1,36 1,06 1,06	2,94 b) 3,78 c) 3,71

a) in d_6-Aceton

b) durch Umsetzung von $W(CO)_5THF$ mit $HN=C_6H_4=NH$

c) durch Umsetzung von $W(CO)_5THF$ mit $NH_2C_6H_4NH_2$

2.7. Oxidation der $Cr(CO)_5$Amin-Komplexe

Gemessen an dem geringen Einfluß der Substituenten im Anilinliganden auf die spektroskopischen Eigenschaften ist ihr Einfluß auf das Oxidationsverhalten der Komplexe unerwartet groß. Generell lassen sich die $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexe 5 wesentlich schwieriger als die entsprechenden $CpMn(CO)_2NH_2R$-Komplexe 1 oxidieren.

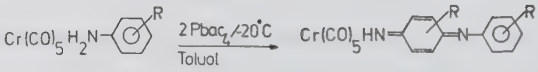
So läßt sich in den meisten Fällen bei Umsetzungen gemäß Gl. 17

$$\underset{\underline{5}}{Cr(CO)_5NH_2R} \xrightarrow{\text{Oxidat. Mittel}} \text{Produkte} \qquad (17)$$

in Toluol oder THF bei Temperaturen zwischen -25° und $+25^{\circ}C$ nur dann eine Reaktion beobachten, wenn man einen zehnfachen Überschuß der Oxidationsmittel $Pbac_4$, PbO_2, H_2O_2 oder I_2 einsetzt. Die Reaktionen führen dabei jedoch üblicherweise zur Zerstörung der $Cr(CO)_5$-Einheit und Bildung CO-freier Produkte; die Farbe der Reaktionslösungen verändert sich dabei von gelb über grün nach braun. Dies gilt auch für die Oxidation der $Cr(CO)_5$-Komplexe mit den Alkylamin-Liganden $n\text{-}C_4H_9NH_2$ und $tert.\text{-}C_4H_9NH_2$.

Lediglich bei $[Cr(CO)_5$(m-toluidin)] 5b, $[Cr(CO)_5$(3,5-xylidin)] 5c, $[Cr(CO)_5$(m-anisidin)] 5m und der Grundverbindung $[Cr(CO)_5$ anilin] 5a bleibt bei der Oxidation unter Bildung tiefblauer bis violetter Produkte die $Cr(CO)_5$-Einheit erhalten. Als sechsten Liganden enthalten die Verbindungen N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin bzw. die entsprechenden Derivate.

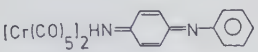
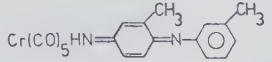
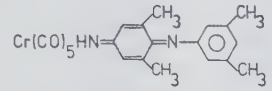
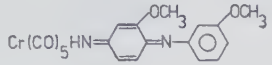
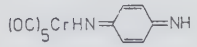
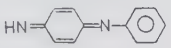
Versetzt man gemäß Gl. 18 Toluol-Lösungen dieser Komplexe



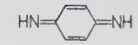
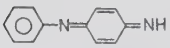
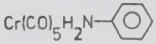
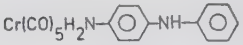
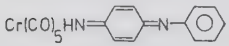
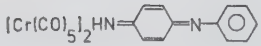
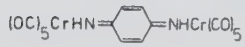
(18)

mit $Pbac_4$, so tritt ein rascher Farbumschlag von gelb nach blau bis violett ein, ohne daß sich IR-spektroskopisch eine deutliche Veränderung der ν_{CO}-Banden erkennen läßt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgt durch Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile und mehrfache Säulen-Chromatographie des Rückstandes über SiO_2/Toluol bei $-20^{\circ}C$. Die Produkte wandern dabei als einheitliche violette Zone über die Säule und werden nach anschließender Umkristallisation aus Toluol/Hexan bei $-20^{\circ}/-78^{\circ}C$ als schwarzviolette Mikrokristalle in Ausbeuten von 4 bis 14% erhalten. Obwohl diese Kristalle trotz mehrfacher Chromatographie und Umkristallisation nicht analysenrein zu erhalten waren, ließen sie sich spektroskopisch eindeutig charakterisieren. Alle Komplexe 6 weisen im IR-Spektrum eine charakteristische ν_{NH}-Bande bei ca. 3300 cm^{-1} auf und im ^1H-NMR-Spektrum ein Signal bei ca. 11 ppm, das wegen seiner Verschiebung einem Proton an sp^2-hybridisiertem Stickstoff zugeordnet werden kann [17]. Außerdem läßt sich im Massenspektrum jeweils das entsprechende Molekülion M^+ sowie im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums eine intensive Absorption bei ca. 600 nm beobachten, die für die tiefblaue Farbe verantwortlich ist (siehe Tab. 4 und 5).

Tab. 4: Charakteristische Daten der $Cr(CO)_5$-Benzochinondiimin-Komplexe

	IR(KBr) [cm^{-1}]		^{1}H-NMR [ppm] a)			Masse M^+	Ausbeute	C(%)	H(%)	N(%)	gef. ber.
	ν_{NH}	ν_{CO}	δ_{NH}	δ_{Ar}	$\delta_{Subst.}$	[m/e]	[%]				
	3200;	2060,1990,1935 1906,1870	11,05;	7,1(m)		374	70	54,70 53,40 54,60	2,74 2,72 2,70	7,45 6,69 7,49	b) c)
	3295;	2050,1970,1920 1870	11,7;	7,1(m)		566	51	46,58 46,58	1,92 1,78	4,75 4,95	
	3285;	2060,1985,1930	10,6;	7,0(m);	2,37,2,2	402	14,5	58,20 56,72	4,03 3,52	6,46 6,96	
	3285;	2060,1990,1945 1925,1895	10,4;	7,0(m);	2,2(s)	430	7,8	59,03 58,61	4,57 4,22	6,00 6,51	
	3290;	2060,1990,1925	10,5;	7,0(m);	3,8(m)	434	4,5	56,58 52,88	4,70 3,25	5,83 6,45	
	3280;	2040,1950,1910 1885	11,2;	7,05(m)		-	72	41,71 39,23 39,23	1,90 1,18 1,23	5,18 5,78 5,72	d) e)
	3305;	2060,1920,1910 1885	11,3;	11,7;	7,2(m)	-	18	46,46 44,31	3,07 2,03	8,82 9,40	
	3160		10,5;	6,6		-	82				
	3150		10,8;	7,3(m),	6,8(d)	-	55				

Tab.5: UV-Vis-Daten einiger ausgewählter Verbindungen

Verbindung	λ_{max} (nm)	ε_{max} (l/molcm)
	330	305 f)
	325	1680 f)
	420	2500 f)
	415	2560 f)
	415	2950 f)
	390	3140 f)
	530	9920 f)
	610	9900 g)
	385	6600 f)
	640	16910 f)
	660	16870 h)
	385	3360 f)
	620	14100 f)

---

a) in d_6-Aceton; aufgrund der breiten Multiplett-Signale im Aromatenbereich ist eine Zuordnung von Aromaten- und Benzochinon-Protonen nicht möglich

b) durch Oxidation von $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NHC_6H_5]$

c) durch Oxidation von $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_5]$

d) durch Oxidation von $[(OC)_5CrNH_2C_6H_4NH_2Cr(CO)_2]$

e) durch Umsetzung mit $HN{=}C_6H_4{=}NH$

f) in Aceton

g) in Hexan

h) in THF

$\lambda_{1\ max}$ bleibt bei Lösungsmittelwechsel unverändert

Aufgrund dieser spektroskopischen Befunde wie auch der thermischen Beständigkeit der erhaltenen Verbindungen ließ sich eine Reihe anderer Komplexe mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen, die ebenfalls als Oxidationsprodukt in Betracht gezogen werden mußten, wie z.B. $[\{Cr(CO)_5\}_n$Azobenzol], $[\{Cr(CO)_5\}_n NAr]$, $[\{Cr(CO)_5\}_n HN{=}NAr]$ oder $[\{Cr(CO)_5\}_n HNAr]^{\bullet}$, n = 1 oder 2.
Um die Bildung der N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin-Liganden zu erklären, muß man das intermediäre Auftreten freier Arylamine bzw ihrer Oxidationsprodukte annehmen, d.h. eine Spaltung von Cr-N-Bindungen während der Oxidation der Cr-Komplexe; dies würde auch die niedrigen Ausbeuten plausibel machen und erklären, warum sich die oxidativ erhaltenen Komplexe elementaranalytisch nicht rein erhalten lassen. Wahrscheinlich weisen einige der bei der Oxidation freier Arylamine gebildeten - meist ebenfalls tieffarbigen - Produkte chromatographisch das gleiche Laufverhalten wie die Cr-Komplexe 6 auf [24].

Um die Struktur der Oxidationsprodukte endgültig zu bestätigen, wurde daher eine unabhängige Synthese von $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]$ versucht.
Zu diesem Zweck wurde nach Gl. 19

$$Cr(CO)_5THF + NH_2C_6H_4NHC_6H_5 \xrightarrow[20^{\circ}C]{THF} [Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NHC_6H_5] + THF \quad (19)$$
$$\underline{7}$$

der N-Phenyl-1,4-phenylendiamin-Komplex 7 synthetisiert und sowohl spektroskopisch wie elementaranalytisch charakterisiert (siehe Tab. 3).

Nach Gl. 20

$$[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NHC_6H_5] \xrightarrow[-20^oC]{PbO_2/THF} [Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5] \quad (20)$$

7 6a

erhält man daraus in einer glatten Reaktion mit 70% Ausbeute und analysenrein den Komplex 6a, der IR-, ^{1}H-NMR-, UV und Massenspektrometrisch identisch mit dem oxidativ aus $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_5]$ erhaltenen Komplex ist.
Um die Koordinationseigenschaften von N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin eingehender zu untersuchen bzw. um zu prüfen, ob auch das Phenyl-N-Atom an $Cr(CO)_5$ koordiniert werden kann, wurde der auch in freier Form zugängliche Ligand nach Gl. 21 umgesetzt:

$$2\ Cr(CO)_5THF + HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5 \xrightarrow[0^oC]{THF} [\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5] + THF \quad (21$$

8

Wenn man die orange Lösung von $Cr(CO)_5THF$ mit der gelben THF-Lösung des Liganden versetzt, erhält man momentan eine tiefblauviolette Reaktionslösung. Einengen dieser Lösung und Überschichten mit Hexan liefern einen mikrokristallinen, tiefblauen Komplex, der spektroskopisch sowie elementaranalytisch als der zweikernige $[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]$-Komplex 8 identifiziert wurde. Die Verbindung löst sich in Toluol, besser aber in Aceton oder THF. In allen Lösungsmitteln tritt jedoch - allerdings verschieden rasch - Zersetzung ein.

Das läßt sich bereits daran erkennen, daß Toluollösungen von 8 langsam, Aceton- oder THF-Lösungen sehr rasch ihre Farbe von blau nach rotviolett ändern. Wird diese Zersetzungsreaktion UV-spektroskopisch verfolgt, beobachtet man die Bildung einer neuen Verbindung, die dasselbe UV-Spektrum aufweist, wie das bereits oben beschriebene, einkernige $[Cr(CO)_5NH{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]$ 6a (siehe Abb. 8).

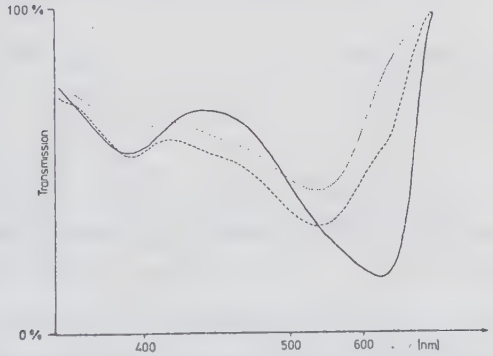


Abb. 8: UV-Vis-Spektrum von $[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]$ in Aceton bei Beginn der Mesung (—), nach t = 2 min (---) und nach t = 4 min (...).

Die Bildung des einkernigen aus dem zweikernigen Komplex läßt sich auch ^{1}H-NMR- sowie IR und massenspektrometrisch verfolgen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum nimmt das δ_{NH}-Signal von 8 bei 11,7 ppm rasch ab, gleichzeitig läßt sich die Entstehung des δ_{NH}-Signales von 6a bei 11,05 ppm beobachten. Wenn man eine THF-Lösung von 8 nacheinander massenspektrometrisch vermißt, beobachtet man in den FD-Spektren zunächst das Molekülion von 8 bei m/e = 566. Die Intensität dieses Signals nimmt in den später gemessenen Proben rasch ab, gleichzeitig wächst die Intensität des Signals für das

Molekülion von 6a bei m/e = 374.

Im IR-Spektrum läßt sich diese Zersetzung von 8 in 6a anhand der ν_{CO}-Banden bei 2050 cm^{-1}(8) bzw. 2060 cm^{-1}(6a)verfolgen (siehe Abb. 9). In THF ist die Reaktion nach etwa

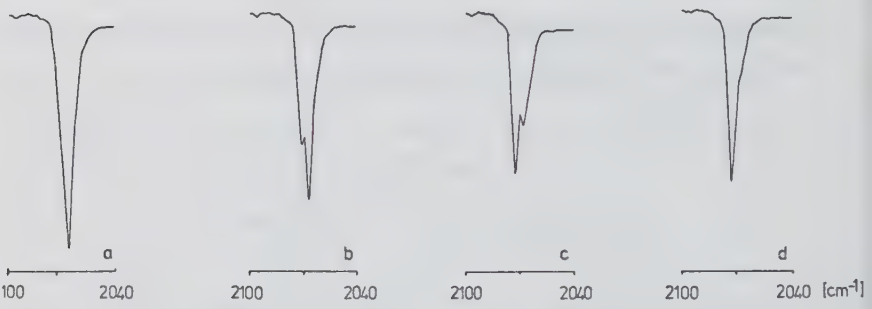


Abb. 9: IR-Lösungsspektrum von $Cr(CO)_5{}_2HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5$ in Aceton: a) nach t=0 min, b) nach t=1 min, c) nach t=3 min, d) nach t=5 min.

15 min, in Toluol dagegen erst nach 5h vollständig; am raschesten verläuft sie in Aceton, wo sie nur ca. 5 min benötigt. In Toluol läßt sich dabei gleichzeitig die langsame Bildung von $Cr(CO)_6$ beobachten, das wahrscheinlich aus dem abgespaltenem $Cr(CO)_5$-Fragment entsteht. Diese Befunde lassen sich insgesamt durch die Reaktion gemäß Gl. 22 wiedergeben:

$$\underset{8}{[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]} \xrightarrow[\text{Lösung}]{20^{\circ}C} \underset{6a}{[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]} + Cr(CO)_5 \quad (22$$

Dabei wird angenommen, daß jeweils die an das Phenyl-N-Atom koordinierte $Cr(CO)_5$-Einheit abgespalten wird. Die Bildung von 8 in THF/Hexan gemäß Gl. 21 ist deswegen wahrscheinlich

- abgesehen von den anderen Konzentrationen - am ehesten durch die unterschiedlichen Löslichkeiten von 8 bzw. 6a zu erklären. Das zweikernige 8 ist im Gegensatz zu 6a in Hexan praktisch unlöslich und auch in allen anderen Lösungsmitteln wesentlich weniger löslich als 6a.

2.8. Oxidation der $W(CO)_5$Anilin-Komplexe

Auch aus den $W(CO)_5$Anilin-Komplexen ließen sich auf oxidativem Wege keine Nitren-Komplexe erhalten. Bei der Umsetzung z.B. gemäß Gl. 23

$$[W(CO)_5(3,5\text{-xylidin})] + Pbac_4 \xrightarrow{THF/20^oC} \quad (23)$$

erwies sich der 3,5-Xylidin-Komplex als ebenso oxidationsstabil wie der m-Anisidin-Komplex. Auch bei Einsatz von H_2O_2 oder PbO_2 sowie bei Toluol als Lösungsmittel ließ sich weder optisch noch IR-spektroskopisch eine Reaktion erkennen. Bei Anwendung eines zehnfachen Überschusses von $Pbac_4$ veränderten die Reaktionslösungen ihre Farbe von gelb nach braun unter Abscheidung CO-freier Produkte; IR-spektroskopisch war gleichzeitig die Zerstörung der $W(CO)_5$-Einheiten zu beobachten.

Bei der Oxidation des m-Anisidin-Komplexes mit I_2 nach Gl. 24

$$2[W(CO)_5(m\text{-}NH_2C_6H_4OCH_3)] + I_2 \xrightarrow[20^oC]{Toluol} [W(CO)_4I]_2 + \begin{matrix}\text{andere}\\ \text{Produkte}\end{matrix} \quad (24)$$

wird rasch CO abgespalten und IR-spektroskopisch die Bildung einer $W(CO)_4$-Spezies beobachtet, die nach Aufarbeitung als das zweikernige $[W(CO)_4I]_2$ charakterisiert wurde.

$[W(CO)_4I]_2$ wurde bereits früher aus $W(CO)_6$ und I_2 erhalten [25] und im vorliegenden Fall massenspektrometrisch identifiziert. Dabei lassen sich im Massenspektrum neben dem M^+-Ion bei m/e = 846 alle Fragmentionen bis zum W_2^+-Ion bei m/e = 368 beobachten. Eine analoge Reaktion konnte bei der Umsetzung der $Cr(CO)_5$Anilin-Komplexe weder mit I_2 noch mit Br_2 beobachtet werden.

2.9. Synthese von $Cr(CO)_5$- und $W(CO)_5$-Komplexen mit 1,4-Benzochinondiimin-Liganden

Bei der Suche nach Aminyl-Komplexen wurden auch p-Phenylendiamin-Komplexe wie z.B. $[\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ oxidiert, um zu prüfen, ob sich dabei eventuell Monoradikal-Komplexe des Typs $[\{Cr(CO)_5\}_2HNC_6H_4NH_2]^{\cdot}$ abfangen lassen, oder ob die Reaktion sofort zu Diradikalischen Di-aminyl-Komplexen bzw. durch Spinabpaarung zu den entsprechenden Benzochinondiimin-Komplexen weiterführt. Dabei ist nur die Isolierung ausnahmslos diamagnetischer 1,4-Benzochinondiimin-Komplexe gelungen. Komplexe mit 1,4-Benzochinondiimin als Ligand sind bisher nur vereinzelt und dann als einkernige Komplexe beschrieben worden, wie z.B. $[(NH_3)_5Ru(II)HN{=}C_6H_4{=}NH_2][PF_6]_3$ [26]. Das bereits früher von H. Behrens und W. Haag aus $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ und p-Phenylendiamin in H_2O erzeugte $[\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ [27] wurde nach Gl. 25 dargestellt:

$$2\ Cr(CO)_5THF + NH_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow[20^oC]{THF} [\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2] + 2THF \quad (25)$$

Die gelben Kristalle wurden spektroskopisch (siehe Tab. 3)

sowie elementaranalytisch charakterisiert. Im Massenspektrum ließ sich allerdings kein Molekülion, sondern nur das $[Cr(CO)_5 NH_2C_6H_4NH_2]^+$-Ion bei m/e = 300 mit den zugehörigen Fragment-Ionen beobachten.

Wenn man den p-Phenylendiamin-Komplex 9 nach Gl. 26

$$[\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2] + 2Pbac_4 \xrightarrow[0^oC]{Toluol} [\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH] \quad (26)$$

9 10

oxidiert und dabei das $Pbac_4$ sukzessive in kleinen Portionen zugibt, schlägt die Farbe der Lösung schon nach der ersten $Pbac_4$-Zugabe von gelb erst nach rot und dann nach tiefblau um. IR-spektroskopisch läßt sich dabei jedoch keine Veränderung der ν_{CO}-Banden erkennen. Wenn man von dieser Lösung eine Probe zur Trockene abzieht und vom Rückstand ein IR-KBr-Spektrum aufnimmt, lassen sich neben einer neuen ν_{NH}-Bande bei 3280 cm^{-1} die beiden ν_{CO}-Absorptionen des eingesetzten p-Phenylendiamin-Komplexes 9 bei 3360 und 3300 cm^{-1} beobachten. Um eine vollständige Oxidation zu erreichen, wurde deswegen weiteres $Pbac_4$ zur Reaktionslösung gegeben; erforderlich dafür war die in Gl. 26 angegebene Menge.
Um zu prüfen, ob intermediär radikalische Produkte wie Aminyl-Komplexe auftreten, wurde die Oxidation auch ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Zu keinem Zeitpunkt ließ sich dabei eine Linienverbreiterung bei der $Pbac_4$-Zugabe beobachten, woraus auf das Fehlen paramagnetischer Intermediate geschlossen werden kann.
Nach der Aufarbeitung erhält man durch Umkristallisation aus Aceton/Hexan ein blauschwarzes, mikrokristallines Produkt,

das unlöslich in Hexan, mäßig löslich in Toluol, aber gut löslich in THF und Aceton ist und als der zweikernige 1,4-Benzochinondiimin-Komplex 10 charakterisiert wurde. Seine hervorstechende Eigenschaft ist auch hier wieder vor allem die tiefblaue Farbe bzw. die UV-Absorption bei 620 nm. Die ν_{NH}-Bande im IR-Spektrum sowie die Resonanzen der NH- bzw. C_6H_4-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum sind gegenüber den Werten des freien Liganden jeweils leicht verschoben (siehe Tab. 4). Das Molekülion ließ sich im Massenspektrum nicht beobachten.

Trotz wiederholter Reinigungsversuche wichen die elementaranalytischen Daten stets geringfügig von den theoretischen Daten ab. Analysenrein läßt sich der Komplex jedoch bei der Umsetzung gemäß Gl. 27 erhalten:

$$2\ Cr(CO)_5THF + HN{=}C_6H_4{=}NH \xrightarrow[-20^oC]{THF} \underset{10}{[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH]} + 2\ T \qquad (27)$$

Beim Zusammengeben der Reaktionspartner schlägt die Farbe der Lösung sofort von gelb nach tiefblau um und man erhält in guten Ausbeuten analysenreines 10, das spektroskopisch mit dem nach Gl. 26 erhaltenen Komplex identisch ist.

Mit $Cr(CO)_5$- war bisher nur der zweikernige Komplex 9 bekannt. Es wurde nun auch versucht, den einkernigen Komplex $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NH_2]$ 11 zu synthetisieren, um zu untersuchen, ob dieser bei der Oxidation wie die Anilin-Komplexe zu einem N-Phenyl-benzochinondiimin-Komplex reagiert oder sich zum einkernigen Benzochinondiimin-Komplex oxidieren läßt. Der einkernige Komplex 11 läßt sich nur dann gemäß Gl. 28

$$Cr(CO)_5THF + NH_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow[20^oC]{THF} [Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NH_2] + THF \quad (28)$$
$$\underline{\underline{11}}$$

synthetisieren, wenn man im Gegensatz zur Synthese des zweikernigen das p-Phenylendiamin in einem großen Überschuß an Lösungsmittel vorlegt und dazu langsam äquimolare Mengen $Cr(CO)_5THF$ tropft. Nach Abkondensation des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol/Hexan erhält man $\underline{\underline{11}}$ in hellgelben Kristallen. Der Komplex läßt sich spektroskopisch und elementaranalytisch eindeutig als das $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NH_2]$ $\underline{\underline{11}}$ charakterisieren (siehe Tab. 3). Im Unterschied zum zweikernigen Komplex zeigt $\underline{\underline{11}}$ im ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Signale für die koordinierte und die unkoordinierte NH_2-Gruppe bei 5,0 und 4,3 ppm. Das IR-KBr-Spektrum zeigt im ν_{NH}-Bereich drei Signale bei 3410, 3380 und 3340 cm^{-1}. Der Komplex ist in den gängigen Lösungsmitteln deutlich besser löslich als der zweikernige $\underline{9}$.

Bei der Oxidation zeigt sich wiederum der Unterschied: Bereits bei Zugabe geringer Mengen Oxidationsmittel schlägt die Farbe der Reaktionslösung rasch von gelb nach tiefrot um. Wird das Lösungsmittel nach Zugabe einer äquimolaren Menge $Pbac_4$ abkondensiert, vertieft sich dabei die Farbe nach rotviolett. Der bei der Aufarbeitung erhaltene Komplex läßt sich zwar IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch als $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NH]$ $\underline{\underline{12}}$ charakterisieren, elementaranalytisch rein konnte er jedoch nicht erhalten werden.
Setzt man nun gemäß Gl. 29

$$Cr(CO)_5THF + HN{=}C_6H_4{=}NH \xrightarrow[0^oC]{THF} \underset{\underline{\underline{12}}}{[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NH]} \qquad (29)$$

p-Benzochinondiimin in einem großen Lösungsmittelüberschuß mit der äquimolaren Menge $Cr(CO)_5THF$ um, so erhält man nach der Aufarbeitung den einkernigen $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NH]$ $\underline{\underline{12}}$ in elementaranalytisch reiner Form. Im ^1H-NMR-Spektrum lassen sich die Banden bei 11,3 bzw. 11,1 ppm dem koordinierten bzw. unkoordinierten NH-Proton zuordnen. Im IR-KBr-Spektrum findet man nur eine ν_{NH}-Bande bei 3305 cm^{-1} (siehe Tab. 4). Die Tatsache, daß sich wiederum lediglich der Benzochinondiimin-Komplex isolieren ließ und kein Hinweis auf eine radikalische Zwischenstufe gefunden wurde, weist deutlich darauf hin, daß $Cr(CO)_5$Aminyl-Komplexe nur als hochreaktive Zwischenstufen zu formulieren sind. Hinweise auf ihre Bildung bei der Oxidation von $Cr(CO)_5$Amin-Komplexen ergeben sich nur anhand der Folgeprodukte.

Es sei an dieser Stelle nur kurz erwähnt, daß tiefblaue bis violette Farben bei $Cr(CO)_5L$-Komplexen ungewöhnlich sind und offensichtlich bevorzugt beobachtet werden, wenn der Ligand über zwei sp^2-hybridisierte N-Atome verfügt. Ähnliche Farben beobachtet man auch bei $[\{Cr(CO)_5\}_2N_2H_2]$ [28] und $[\{Cr(CO)_5\}_2$ (trans-Azobenzol)] [29]. Wie die blaue Farbe von z.B. $[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH]$ $\underline{\underline{10}}$ zeigt, müssen die zwei N-Atome jedoch nicht direkt verknüpft sein, solange sie über π-Bindungen miteinander "konjugiert" sind. Verbindungen wie $[Cr(CO)_5\{HN{=}C(CH_3)_2\}]$ [30] mit nur einem sp^2-N-Atom im Liganden L weisen dagegen die typisch gelbe bis orange Farbe von $Cr(CO)_5L$-Komplexen auf.

Wenn man $W(CO)_5THF$ mit $HN=C_6H_4=NH$ gemäß Gl. 30

$$2\ W(CO)_5THF + HN=C_6H_4=NH \xrightarrow[-45^oC]{THF} \underset{\text{tiefblau}}{[\{W(CO)_5\}_2HN=C_6H_4=NH]} + 2THF$$

$$\xrightarrow{5h/-78^oC} [\{W(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2] + \text{Nebenprodukte} \qquad (30)$$

umsetzt, entsteht zwar sofort eine tiefblaue Lösung; die Farbe hellt sich jedoch selbst bei -78^oC innerhalb von ca. 5h nach gelbgrün auf. Nach Überschichten mit Hexan läßt sich als gelbes, mikrokristallines Produkt $[\{W(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ isolieren.

Das vermutlich primär gebildete $[\{W(CO)_5\}_2HN=C_6H_4=NH]$ ist offensichtlich instabil und geht - eventuell in einer Disproportionierungsreaktion - in den $[\{W(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$-Komplex und nicht näher identifizierte Nebenprodukte über.

Man erhält $[\{W(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ in wesentlich besserer Ausbeute durch direkte Umsetzung von $W(CO)_5THF$ und p-Phenylendiamin. Die Aufarbeitung erfolgt dabei analog zur entsprechenden Chrom-Verbindung 9. Ein Massenspektrum konnte von dieser Verbindung nicht erhalten werden, weitere Daten sind in Tab. 3 angeführt. Es wurde nicht versucht, auch hier den einkernigen Komplex zu erhalten.

2.10. Umsetzung von $Cr(CO)_5$ mit $NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$

N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin läßt sich zu dem entsprechenden Radikalkation (Wusters Rot) oxidieren [31]. Mit dem Ge-

danken, durch Koordination an $Cr(CO)_5$ möglicherweise ebenfalls einen radikalischen Komplex zu synthetisieren, wurde zunächst analog zu den $Cr(CO)_5$Anilin-Komplexen der $[Cr(CO)_5 NH_2C_6H_4N(CH_3)_2]$-Komplex synthetisiert und charakterisiert (siehe Tab. 3). Wie erwartet, koordiniert das freie Elektronenpaar des methylsubstituierten N-Atoms aus sterischen Gründen nicht mehr mit einem $Cr(CO)_5$-Fragment.

Bei der Oxidation des Komplexes gemäß Gl. 31.

$$[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4N(CH_3)_2] \xrightarrow[\text{Toluol/}-25^{\circ}C]{PbO_2} \text{Oxidationsprodukte} \quad (31$$

erhält man bei $-25^{\circ}C$ nach Zugabe von PbO_2 innerhalb von 10-12h eine tiefviolette Lösung, IR-spektroskopisch läßt sich dabei allerdings im ν_{CO}-Bereich keinerlei Änderung der Banden beobachten. Nach Abkondensation des Lösungsmittels bei $-20^{\circ}C$ erhält man einen hochviskosen Rückstand, der auch nach 3d im HV nicht von anhaftenden Lösungsmittelmolekülen befreit werden konnte. Bei $-20^{\circ}C$ verfärbt sich der Rückstand nach gelbgrün. Ein ^1H-NMR-Spektrum des bei $-78^{\circ}C$ auf bewahrten blauvioletten Rückstandes ergibt überraschenderweise ein Spektrum, das mit dem des Ausgangskomplexes identisch ist. Versuche, die eventuell nicht vollständige Oxidation durch Zugabe eines Überschusses an PbO_2 zu erreichen, waren erfolglos.

Völlig anders verhält sich dagegen der Komplex, wenn man mit I_2 oxidiert: die anfangs gelbe Lösung färbt sich bei Zugabe äquimolarer Mengen I_2 grün, IR-spektroskopisch ist dabei

eine deutliche Änderung der ν_{CO}-Absorptionen zu beobachten (siehe Abb. 10).

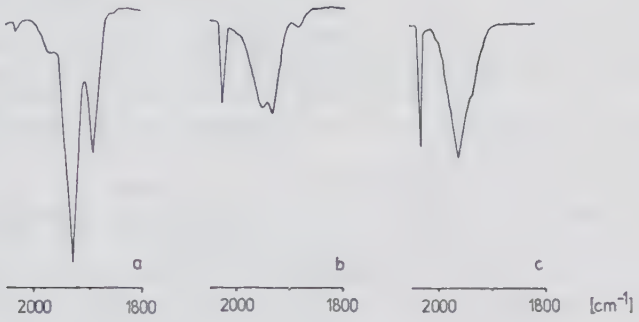


Abb. 10: IR-Lösungsspektren der Umsetzung von $[Cr(CO)_5 NH_2C_6H_4N(CH_3)_2]$ mit I_2 in THF bei 20°C a) nach t = 0 min, b) nach t = 5 min, c) nach t = 1h.

Das für $Cr(CO)_5$-Verbindungen typische CO-Bandenmuster verschwindet und es entstehen eine sehr scharfe Bande bei 2060 cm^{-1} und eine breite Bande bei 1960 cm^{-1}.
Kondensiert man das Lösungsmittel ab, erhält man einen grünbraunen Rückstand, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum eine Verschiebung der δ_{Ar}- und δ_{CH_3}-Signale um ca. 0,2 ppm zu tieferem Feld gegenüber dem Ausgangskomplex zeigt. Das NH-Protonensignal ist völlig verschwunden. Es gelang bisher nicht, die Struktur des erhaltenen Oxidationsproduktes weiter aufzuklären. Aufgrund des diamagnetischen Charakters ist auszuschließen, daß eine radikalische Verbindung vorliegt.

Im Unterschied dazu beobachtet man bei der Oxidation von $[\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ oder $[Cr(CO)_5$anilin$]$ mit I_2 lediglich eine vollständige Zerstörung des $Cr(CO)_5$-Systems unter Rückbildung von $Cr(CO)_6$.

2.11. Umsetzung von $[CpCr(CO)_3]_2$ mit p-Phenylendiamin

Der $[CpCr(CO)_3]_2$-Komplex besitzt nur eine sehr schwache Cr-Cr-Bindung und die Dissoziation in Lösung zu einer 17-e^--Spezies $[CpCr(CO)_3]$ wird diskutiert [32]. Unter CO-Verlust sollte es möglich sein, das Monomere an ein Amin oder Aminyl zu koordinieren.

Der Versuch, $[CpCr(CO)_3]_2$ in THF mit Anilin umzusetzen, führt - selbst nach 8h unter Rückfluß - nicht zu einer erkennbaren Reaktion . Wird Luft durch die Lösung geleitet, erfolgt die völlige Zerstörung des Carbonylsystems. Der Cr-Komplex allein reagiert nicht mit Luft.

Dagegen führt die Umsetzung von $[CpCr(CO)_3]_2$ mit p-Phenylendiamin unter Einleitung von Luft rasch zu einer Reaktion, wobei die Farbe der Lösung von grün nach rot umschlägt und IR-spektroskopisch die Bildung einer Dicarbonyl-Spezies mit ν_{CO}-Banden bei 1930 und 1840 cm^{-1} beobachtet wird (Abb. 11).

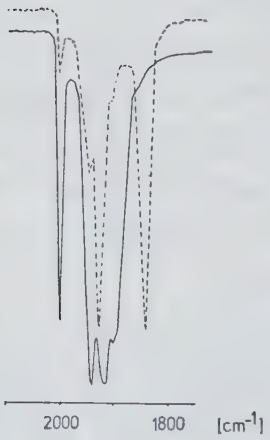


Abb. 11: ν_{CO}-IR-Spektrum von $[CpCr(CO)_3]_2$ in THF (—) und nach der Luftoxidation in Gegenwart von $NH_2C_6H_4NH_2$ (---).

Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand aus Toluol/Hexan bei 20°/-78°C umkristallisiert. Der so erhaltene, mikrokristalline, violette Feststoff ist in Aceton, THF und Toluol gut, in Hexan dagegen schlecht löslich. Ein IR-KBr-Spektrum zeigt ν_{NH}-Banden bei 3470, 3380 und 3285 cm^{-1} und ν_{CO}-Banden bei 1895 und 1800 cm^{-1}. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man zwei Dublett-Signale für die Aromaten-Protonen bei 7,3 und 6,5 ppm, ein Singulett für die Cp-Protonen bei 5,5 ppm und zwei gleich intensive NH-Protonensignale bei 4,9 und 3,7 ppm. Ein FD-Massenspektrum zeigt ein Signal bei m/e = 280/281; in diesem Falle ist das Spektrum jedoch nicht sehr aussagekräftig, da selbst bei $[CpCr(CO)_3]_2$ nur das Ion von dem einkernigen $[CpCr(CO)_3]$-Fragment gefunden wird. Mit den vorliegenden Ergebnissen läßt sich diskutieren, daß der $[CpCr(CO)_3]_2$-Komplex unter CO-Verlust mit p-Phenylendiamin zweimal koordiniert und dabei $[CpCr(CO)_2NH_2C_6H_4NH_2]_2$ bildet, analog zur Bildung von z.B. $[CpCr(CO)_2P(OMe_3)_3]_2$ [33]. Da jedoch die elementaranalytischen Daten leicht schwankend sind und auch in den ^{1}H-NMR-Spektren das Intensitätsverhältnis von Aromaten- zu Cp-Protonen nicht exakt den theoretischen Verhältnissen entspricht, muß angenommen werden, daß die vorliegende Verbindung noch durch Nebenprodukte verunreinigt ist. Versuche, durch Chromatographie oder weitere Umkristallisationen ein analysenreines Produkt zu erhalten, waren bisher erfolglos; somit konnte die Struktur des vorliegenden Komplexes nicht mit letzter Sicherheit aufgeklärt werden.

2.12. Weitere Versuche zur Darstellung von Nitren-Komplexen

Arsiniden-Komplexe, wie z.B. $[\{Cr(CO)_5\}_2AsC_6H_5]$ [3], lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden Arsan-Komplexe mit BuLi zu dem dilithiierten Komplex und anschließende Entmetallierung mit N,N-Dichlorcyclohexylamin erhalten.
Es sollte nun versucht werden, durch entsprechende Reaktionsführung Nitren-Komplexe zu synthetisieren. Zu diesem Zweck wurde zunächst $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidin})]$ mit BuLi gemäß Gl. 32 umgesetzt:

$$[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidin})] + BuLi \xrightarrow[0^oC]{THF} \text{Produkte} \qquad (32)$$

Wird die THF-Lösung des m-Toluidin-Komplexes mit äquimolarer Menge BuLi bei 0°C versetzt, beobachtet man eine drastische Änderung der ν_{CO}-Banden, ohne daß sich dabei an der Farbe der Lösung etwas ändert. Die Signale des Ausgangskomplexes bei 1910 und 1840 cm^{-1} nehmen rasch ab und nach dem intermediären Auftreten von Banden bei 1890 und 1810 cm^{-1} sind nur noch die Banden bei 1855 und 1730 cm^{-1} zu beobachten, die einer Dicarbonylspezies zugeordnet werden können.
Die Lage der Banden deutet darauf hin, daß ein anionischer Komplex vorliegt. Ein Vergleich der CO-Frequenzen mit z.B. $[CpMn(CO)_2Me]Li$ oder $[CpMn(CO)_2C_6H_5]Li$ [34] legt nahe, daß hier in Lösung analog dazu $[CpMn(CO)_2Bu]Li$ vorliegt; die Rektionsführung war ebenfalls entsprechend.
Versuche, diese Verbindung durch Abkondensation des Lösungs-

mittels in Substanz zu isolieren, führten lediglich zu CO-freien Produkten. Da bekannt ist, daß die oben erwähnten anionischen Komplexe thermolabil sind, wurde versucht, die Reaktion bei tieferen Temperaturen durchzuführen. Eine Umsetzung tritt jedoch erst bei Temperaturen über $0^{\circ}C$ in merklichem Maße ein, sodaß es bisher nicht gelang, dieses Produkt in reiner Form zu isolieren. Da nicht der erhoffte Dilithium-Komplex gebildet wurde, mußte auf die geplante Reaktionsführung verzichtet werden.

Ein weiterer Versuch zur Synthese von Nitren-Komplexen war die Umsetzung von Metallkomplex-Fragmenten mit N-Chlor-Aminen. Die bei der Chlorierung von Anilinen entstehenden N-Mono- oder N-Dichloraniline sind sehr instabil und reagieren rasch weiter, z.B. zu Azobenzol, wobei man ein Nitren als Zwischenstufe postuliert [35]. Durch Komplexierung könnte das Nitren möglicherweise abgefangen werden.
Das in Substanz zugängliche $C_6H_{11}NCl_2$ [36] wurde mit $Cr(CO)_5THF$ in THF bei $0^{\circ}C$ zur Reaktion gebracht. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung momentan von orange nach hellgelb und IR-spektroskopisch wird dabei nur die Zerstörung der $Cr(CO)_5$-Einheit unter Rückbildung von $Cr(CO)_6$ beobachtet. Kondensiert man das Lösungsmittel ab, erhält man einen trockenen Rückstand, in dem man neben $Cr(CO)_6$ noch $CrCl_3$ aufgrund seiner Farbe und Lösungseigenschaften nachweisen kann. Ein Massenspektrum des Rückstandes deutet darüberhinaus noch auf die Bildung von $C_6H_{11}N{=}NC_6H_{11}$ hin; Hinweise auf $Cr(CO)_5$-Komplexe wurden im Massenspektrum nicht gefunden. Die Bildung der Azo-Ver-

bindung wurde bereits bei der Umsetzung von $Na[Cr_2(CO)_{10}]$ mit $C_6H_{11}NCl_2$ beobachtet [37].

Versetzt man eine THF-Lösung von $CpMn(CO)_2THF$ mit $C_6H_{11}NCl_2$, so tritt unter Gasentwicklung eine heftige Reaktion ein. IR-spektroskopisch wird dabei nur das völlige Verschwinden der CO-Banden beobachtet, sodaß auf eine weitere Aufarbeitung der Rektionslösung verzichtet wurde.

Beim Versuch, z.B. 3,5-Xylidin zu chlorieren [38], wurde lediglich die entsprechende Azoverbindung erhalten und massenspektrometrisch nachgewiesen.

3. Experimenteller Teil

3.1 .Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: Zeiss IR-Spektralphotometer IMR 16, Jeol INM-PMX-60 ^{1}H-NMR-Spektrometer, Jeol PES-ES-ESR-Spektrometer, Varian MAT 212 Massenspektrometer, Beckmann DK-2A-Spektrophotometer. Als Bestrahlungsquelle diente ein Hg-Hochdruck-Brenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Die magnetischen Messungen wurden mit einem Forschungsmagnet B-E10C8 der Fa.Bruker Physik durchgeführt.
Die Amine wurden von der Fa. Merck, Darmstadt bezogen.
Die IR-Lösungsspektren wurden in CaF_2-Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen vermessen.

3.2. Synthesen

3.2.1 Darstellung der $CpMn(CO)_2NH_2R$-Komplexe 1

10 g (49 mmol) $CpMn(CO)_3$ in 700ml THF werden unter IR-spektroskopischer Kontrolle bis zur möglichst vollständigen Umsetzung zu $CpMn(CO)_2THF$ bei -10°C bestrahlt.
Jeweils 14 mmol $CpMn(CO)_2THF$ in 150 ml THF werden mit der äquimolaren Menge Amin versetzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV abkondensiert. Der Rückstand wird in 20 ml THF aufgenommen, filtriert und mit 50 ml Hexan überschichtet. Die bei -78°C auskristallisierenden orangen bis rotbraunen Komplexe werden abfiltriert, mit Hexan mehrmals gewaschen und 8h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 1.

3.2.2. Umsetzung von $CpRe(CO)_2THF$ mit m-Toluidin

0,1 g (0,33 mmol) festes $CpRe(CO)_2THF$ [12] in 50 ml THF wird bei 50°C mit 0,05 ml (0,48 mmol) m-Toluidin umgesetzt. Das Lösungsmittel wird nach 2h abkondensiert und der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen. Nach Überschichten mit Hexan und Kühlung auf -78°C wird das überstehende Lösungsmittel von einem öligen Rückstand abdekantiert. Dieser wird 3d im HV getrocknet, ohne daß ein trockener Feststoff erhalten werden kann.

3.2.3. Darstellung von $[\{CpMn(CO)_2\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ 2

14 mmol $CpMn(CO)_2THF$ in 150 ml THF werden mit 1,0 g (0,97 mmol p-Phenylendiamin versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittelvolumen auf 20 ml eingeengt, über Filterflocken filtriert und mit 50 ml Hexan überschichtet. Die bei -78°C auskristallisierenden orangebraunen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit Hexan gewaschen und 8h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 1.

3.2.4. Umsetzung von $[CpMn(CO)_2(m\text{-toluidin})]$ 1c mit $Na[N(SiMe_3)_2]$

320 mg (1,13 mmol) m-Toluidin-Komplex 1c in 50 ml Toluol werden bei -20°C mit 515 mg (2,8 mmol) $Na[N(SiMe_3)_2]$ in 25 ml Toluol versetzt. Das Lösungsmittel wird nach 3h Reaktionszeit abkondensiert. Im so erhaltenen Rückstand läßt sich IR-spektroskopisch neben dem Ausgangskomplex lediglich noch $CpMn(CO)_3$ nachweisen.

3.2.5. Darstellung der $CpMn(CO)_2NHR$-Komplexe 3

Jeweils 1 g (ca. 3,5 mmol) der Anilin-Komplexe 1 werden in 50 ml Toluol bei -20°C mit dem 10-fachen Überschuß, ca. 4 ml (40 mmol), 30%-iger H_2O_2 versetzt. Die zuerst orange Lösung färbt sich momentan tiefblau. Ihr Volumen wird auf 10 ml eingeengt, bei -20°C mit 100 ml Hexan versetzt und filtriert, wobei sämtliche Feststoffe sowie das ausgefrorene Wasser auf der Fritte zurückbleiben. Die Lösung wird dann erneut auf ca. 20 ml eingeengt und auf -78°C gekühlt. Im Verlauf von 24h fallen blauschwarze, kristalline Niederschläge aus, die bei -78°C filtriert, mehrmals mit -78°C kaltem Hexan gewaschen und anschließend bei -20°C im HV 8h getrocknet werden.
Die Oxidation kann auch durch 2-3 stündiges Einleiten von Luft in die Toluollösungen der Anilin-Komplexe bzw. mit einem zweifach molaren Überschuß von PbO_2 im Ultraschallbad erzielt werden. Diese letzt Methode ist sehr vorteilhaft, da kaum Nebenreaktionen stattfinden und höhere Ausbeuten zu erzielen sind. Die Aufarbeitung erfolgt dabei wie oben. Daten siehe Tab. 2.

3.2.6. Darstellung von $[\{CpMn(CO)_2\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH]$ 4

1,0 g (2,17 mmol) des p-Phenylendiamin-Komplexes 2 in 100 ml THF werden bei 0°C mit 0,4 ml (4 mmol) 30%-iger H_2O_2 versetzt, wobei sich die Farbe der Lösung momentan nach tiefblau verändert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abkondensiert und der Rückstand aus THF/Hexan (1:2) bei 20°/ -78°C umkristallisiert. Die ausfallenden Kristalle werden abfiltriert, mit Hexan gewaschen und bei 0°C 5h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 2.

3.2.7. Umsetzung von [$CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)] 3c mit $CpMn(CO)_2THF$

100 mg (0,35 mmol) m-Toluidinyl-Komplex werden bei -50°C in Toluol gelöst und mit 100 mg (o,40 mmol) festem $CpMn(CO)_2THF$ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5h wird unter Eigenkühlung das Lösungsmittel im HV abkondensiert. Man erhält einen braunen Rückstand, in dem IR-spektroskopisch hauptsächlich $CpMn(CO)_3$ nachgewiesen werden kann.

3.2.8. Umsetzung von [$CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)] mit $LiBEt_3H$

100 mg (0,35 mmol) m-Toluidinyl-Komplex werden bei -10°C in 20 ml Toluol mit 1 ml (0,42 mmol) einer Hexan-Lösung von $LiBEt_3H$ versetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und in dem braunen Rückstand kann IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch [$CpMn(CO)_2$(m-toluidin)] 1c nachgewiesen werden.

3.2.9. Umsetzung von [$CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)] mit BH_3OEt_2

100 mg (0,35 mmol) m-Toluidinyl-Komplex werden in 20 ml Toluol bei -20°C mit 0,3 ml (0,46 mmol) einer etherischen Lösung von BH_3 versetzt. Nach Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile erhält man neben viel $CpMn(CO)_3$ lediglich den m-Toluidinyl-Komplex zurück.

3.2.10. Umsetzung der $ArenCr(CO)_2THF$-Komplexe (Aren = C_6H_6 $C_6H_3Me_3$ und C_6Me_6) mit m-Toluidin

Jeweils 2 g (ca. 7 mmol) der $ArenCr(CO)_3$-Komplexe werden bei -10°C in 400 ml Argon-gesättigtem THF solange bestrahlt, bis anhand der ν_{CO}-Banden keine weitere Zunahme der $ArenCr(CO)_2THF$-Konzentration erkennbar ist.

Jeweils 200 ml dieser ArenCr(CO)$_2$THF-Lösungen werden bei 20°C mit der äquimolaren Menge m-Toluidin versetzt und das Lösungsmittel abkondensiert. Die Rückstände sind in den gängigen Lösungsmitteln nicht löslich und lassen sich daher weder durch Umkristallisation noch durch Chromatographie in eindeutig charakterisierbare Produkte überführen.

3.2.11. Darstellung der Cr(CO)$_5$NH$_2$R-Komplexe 5

6,1 g (27,7 mmol) Cr(CO)$_6$ in 700 ml THF werden bei 0°C bis zur möglichst vollständigen Umsetzung zu Cr(CO)$_5$THF bestrahlt (IR-spektroskopische Kontrolle).
Jeweils 6 mmol Cr(CO)$_5$THF in 150 ml THF werden bei 20°C mit der äquimolaren Menge Amin versetzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV abkondensiert. Der Rückstand wird in 25 ml Toluol aufgenommen, filtriert und mit 50 ml Petrolether überschichtet. Die bei -78°C auskistallisierenden gelben Komplexe werden abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan mehrmals gewaschen und 8h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 3.

3.2.12. Darstellung der N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin-Komplexe 6 durch Oxidation der Cr(CO)$_5$Anilin-, m-Toluidin-, 3,5,-Xylidin- und m-Anisidin-Komplexe

Jeweils 1,0 g (ca. 3 mmol) der Komplexe 5a, 5b, 5c und 5m werden in 50 ml Toluol bei -20°C mit 3 g (6,8 mmol) Pbac$_4$ versetzt. Die gebildete violette Lösung wird auf 10 ml eingeengt, filtriert und über SiO$_2$/Toluol (Säule: l = 65 cm, ∅ = 2 cm) bei -20°C chromatographiert. Beim Eluieren erhält man einen hellgelben Vorlauf von Cr(CO)$_6$ (IR-Spektrum)

und eine einheitliche tiefviolette Hauptzone, die aufgefangen und im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Der Rückstand wird aus 5 ml Hexan bei -20°/-78°C zweimal umkristallisiert. Daten siehe Tab. 4.

3.2.13. Darstellung von 1,4-Benzochinondiimin und N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin

a) Um ausreichende Mengen dieser beiden Verbindungen zu erhalten, war es notwendig, die von Willstätter et al angebenen Synthesen [39,40] zu modifizieren sowie frisch hergestelltes Ag_2O einzusetzen.
Man versetzt dafür 10 g (59 mmol) $AgNO_3$ in 25 ml H_2O bei 0° mit 2,5 g (62 mmol) NaOH in 250 ml H_2O. Das ausgefallene Ag_2O wird anschließend mit H_2O, Aceton und Ether gewaschen und am HV getrocknet [41]. Käufliches Ag_2O war für die folgenden Umsetzungen nicht geeignet.

b) 1,4-Benzochinondiimin

0,6 g (5,5 mmol) p-Phenylendiamin werden in 2 l Ether mit 25 g wasserfreiem Na_2SO_4 und 7 g (31 mmol) Ag_2O versetzt. Unter Eiskühlung behandelt man die Reaktionslösung 2h im Ultraschallbad. Die Etherlösung wird dann auf 100 ml eingeengt und filtriert. Bei -78°C kristallisiert das Diimin als gelbe Verbindung aus. Man filtriert erneut und wäscht mehrmals mit wenig -20°C kaltem Ether nach. Selbst bei -20°C unter N_2-Schutzgas verfärbt sich das Produkt nach wenigen Tagen rotbraun.
Ausbeute: 0,48 g, 82% d.Th. bezogen auf $NH_2C_6H_4NH_2$.

c) N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin

1 g (5,4 mmol) N-Phenyl-1,4-phenylendiamin werden in 250 ml Ether mit 7,8 g (35 mmol) Ag_2O und 25 g wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Nach 2h im Ultraschallbad kondensiert man den Ether bis auf 25 ml ab und filtriert die orangegelbe Lösung. Nach Zugabe von 25 ml Hexan und 8h bei -78°C wird die Verbindung in Form gelboranger Kristalle abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Die Verbindung ist bei 20°C unter Schutzgas stabil.
Ausbeute: 540 mg, 55% d.Th. bezogen auf $NH_2C_6H_4NHC_6H_5$

3.2.14. Darstellung von $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NHC_6H_5]$ 6a aus $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NHC_6H_5]$ 7

250 mg (0,67 mmol) $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NHC_6H_5]$ 7 in 30 ml THF werden bei -20°C mit 1 g (4,2 mmol) PbO_2 versetzt. Die gelbe Reaktionslösung färbt sich dabei rasch rotviolett. Nach etwa 5 min wird das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand aus 25 ml Hexan bei 20°/-78°C umkristallisiert und 5h im HV getrocknet. Man erhält 6a als metallisch glänzende, rotviolette Mikrokristalle.
Ausbeute: 175 mg, 70% d. Th. bezogen auf 7.
Daten siehe Tab. 4.

3.2.15. Darstellung von $[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}C_6H_5]$ 8

250 mg (1,45 mmol) N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin werden bei 0°C mit 2,9 mmol $Cr(CO)_5THF$ in 75 ml THF versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung rasch blauviolett. Das THF wird bis auf 5 ml abkondensiert und die Lösung mit 20 ml Hexan ver-

setzt. Nach Filtration und Waschen des Filterrückstandes mit Hexan erhält man 8 als blaues, mikrokristallines Pulver. Daten siehe Tab. 4.

3.2.16. Darstellung von $[\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ 9

9,8 mmol $Cr(CO)_5THF$ in 250 ml THF werden mit 350 mg (3,3 mmol) p-Phenylendiamin versetzt. Nach Abkondensation des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand aus Aceton/Hexan bei 20°/ -78°C umkristallisiert und mit Hexan mehrmals gewaschen. Daten siehe Tab. 3.

3.2.17. Darstellung von $[\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH]$ 10

a) durch Oxidation von $[\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2]$ 9

1,4 g (2,85 mmol) Cr-Komplex 9 in einem Gemisch von 40 ml THF und 20 ml Toluol werden bei 0°C sukzessiv mit 2,4 g (5,5mmol) $Pbac_4$ versetzt. Die entstehende tiefblaue Lösung wird auf 5 ml eingeengt, filtriert und anschließend zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird aus THF/Hexan (1:3) bei 20°/-78°C umkristallisiert und 8h im HV getrocknet.
Ausbeute: 200 mg, 14% d. Th. bezogen auf 9.
Daten siehe Tab. 4.

b) durch Umsetzung von $Cr(CO)_5THF$ mit $HN{=}C_6H_4{=}NH$

50 mg (0,47 mmol) $NH{=}C_6H_4{=}NH$ werden bei -20°C mit 0,9 mmol $Cr(CO)_5THF$ in 25 ml THF versetzt. Die tiefblaue Lösung wird auf 5 ml eingeengt und mit 25 ml Hexan überschichtet. Bei -78°C fallen blaue Kristalle aus, die abfiltriert, aus THF/Hexan (1:3) bei 20%-78°C umkristallisiert und 8h im HV getrocknet werden.
Ausbeute: 163 mg, 72% d.Th. bezogen auf $HN{=}C_6H_4{=}NH$.
Daten siehe Tab. 4.

3.2.18. Darstellung von $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NH_2]$ 11

0,35 g (3,24 mmol) p-Phenylendiamin in 100 ml THF werden bei 20°C mit 2,26 mmol $Cr(CO)_5THF$ in 50 ml umgesetzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand aus Toluol/Hexan (1:4) bei 20°/-78°C umkristallisiert. Die so erhaltenen Mikrokristalle werden mit wenig Hexan mehrmals gewaschen und 8h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 3.

3.2.19. Darstellung von $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NH]$ 12

80 mg (0,75 mmol) p-Benzochinondiimin werden in 70 ml THF bei 0°C mit 0,58 mmol $Cr(CO)_5THF$ in 15 ml THF versetzt. Die tiefviolette Lösung wird zur Trockene gebracht und der Rückstand aus Toluol/Hexan bei 0°/-78°C umkristallisiert. Die ausgefallenen violetten Mikrokristalle werden filtriert, mit Hexan gewaschen und 8h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 4.

3.2.20. Darstellung der $W(CO)_5NH_2R$-Komplexe

Die Darstellung der $W(CO)_5NH_2R$-Komplexe erfolgt durch Umsetzung von 4 mmol $W(CO)_5THF$ in 150 ml THF mit äquimolaren Mengen des jeweiligen Amins. Die Aufarbeitung durch Abkondensation des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol/Hexan wird analog zur Synthese der Cr-Komplexe 5 durchgeführt. Daten siehe Tab. 3.

3.2.21. Darstellung von $[W(CO)_4I]_2$

200 mg 60,45 mmol) $[W(CO)_5(m\text{-anisidin})]$ in 25 ml Toluol werden bei 20°C mit 200 mg (o,78 mmol) I_2 in 5 ml Toluol versetzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und nicht abreagiertes I_2 durch Sublimation entfernt.

Ausbeute: 35 mg, 9% d.Th. bezogen auf [$W(CO)_5$(m-anisidin)]. Identifizierung des Komplexes erfolgt anhand des Massenspektrums.

3.2.22. Darstellung von [$\{W(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2$]

a) durch Umsetzung von $W(CO)_5THF$ mit $NH_2C_6H_4NH_2$

50 mg (0,46 mmol) p-Phenylendiamin werden bei 20°C mit 0,98 mmol $W(CO)_5THF$ in 50 ml THF versetzt. Man engt das Lösungsvolumen auf 5 ml ein und überschichtet mit 25 ml Hexan. Nach 8h bei -78°C wird der gelbbraune Niederschlag abdekantiert und aus THF bei 20°/-78°C umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt wird 8h im HV getrocknet. Ausbeute: 230 mg, 68% d.Th. bezogen auf $NH_2C_6H_4NH_2$ Daten siehe Tab. 3.

b) durch Umsetzung von $W(CO)_5THF$ mit $HN=C_6H_4=NH$

57 mg (0,54 mmol) $NH=C_6H_4=NH$ werden bei -45°C mit 1,5 mmol $W(CO)_5THF$ in 45 ml THF versetzt. Die Lösung wird auf 5 ml eingeengt und mit Hexan überschichtet. Das nach 5h bei -78°C ausgefallene grünbraune Rohprodukt wird abfiltriert und aus THF/Hexan (1:2) bei -25°/-78°C umkristallisiert. Das so erhaltene gelbe Produkt wird 8h im HV getrocknet. Ausbeute: 94 mg, 23% d.Th. bezogen auf $HN=C_6H_4=NH$.. Daten siehe Tab. 3.

3.2.23. Umsetzung von $[CpCr(CO)_3]_2$ mit p-Phenylendiamin

0,58 g (1,45 mmol) $[CpCr(CO)_3]_2$ in 20 ml THF werden bei 20°C mit 0,1 g (0,97 mmol) p-Phenylendiamin versetzt. Es wird solange Luft durch die Lösung geleitet, bis IR-spektroskopisch die Banden des Ausgangskomplexes nicht mehr zu beob-

achten sind. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand aus Toluol/Hexan (1:3) bei 20°/-78°C umkristallisiert. Das so erhaltene kristalline Produkt wird mehrmals mit Hexan gewaschen und 6h im HV getrocknet.

Ausbeute: 350 mg, 43% d. Th. bezogen auf $[CpCr(CO)_3]_2$.

Elementaranalyse, berechnet für $[CpCr(CO)_2NH_2C_6H_4NH_2]_2$ (562,2)

Gef.: C 57,60 H 4,57 N 11,34

Ber.: C 55,76 H 4,65 N 10,00

4. Zusammenfassung

In den vergangenen 20 Jahren gelang es, eine große Zahl von im freien Zustand instabilen Molekülen durch Koordination an Übergangsmetall-Komplexe zu stabilisieren, wie z.B. Cyclobutadien als $[Fe(CO)_3C_4H_4]$ [42] oder auch Diazen als $[\{Cr(CO)_5\}_2N_2H_2]$ [28]. Weiterhin zählen dazu auch Phosphiniden, Arsiniden und Stibiniden, die in Form ihrer $CpMn(CO)_2$- bzw $Cr(CO)_5$-Komplexe isoliert werden konnten [1, 2,3]. Unbekannt sind immer noch entsprechende Nitren-Komplexe, in denen das NR-Teilchen an Metall(0)-Zentren koordiniert ist.

Als erst jüngst entdecktes Beispiel für eine weitere Stickstoff-Verbindung, die bisher nicht in freier Form isoliert werden konnte, jedoch als $CpMn(CO)_2$-Komplex, ist das $[NHC_6H_5]^{\cdot}$-Aminyl-Radikal zu nennen [15].

In der vorliegenden Arbeit sollte nun eingehender untersucht werden, welche Eigenschaften diese und verwandte Aminyl-Komplexe besitzen. Fernerhin war die Natur der violetten Produkte, die bei der Oxidation der gelben $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexe entstehen, aufzuklären und der Einfluß des Zentralmetalls auf die Stabilität dieser Komplexe zu untersuchen. Zusätzlich sollte versucht werden, mit den gruppenhomologen Metallen entsprechende Komplexe zu synthetisieren.

Dabei wurde gefunden, daß bei der Umsetzung nach Gl. 32

$$CpMn(CO)_2THF + NH_2R \xrightarrow{THF/0^{\circ}C} [CpMn(CO)_2NH_2R] + THF \quad (32)$$

eine Reihe verschieden substituierter Anilin-Komplexe er-

halten wird. Keine $CpMn(CO)_2$Anilin-Komplexe lassen sich bei der Umsetzung mit Nitroanilinen erhalten, da wahrscheinlich Redox-Reaktionen zu einer Oxidation des Mn-Fragmentes und einer Reduktion des Nitroanilins führen.
Die Oxidation der $CpMn(CO)_2$Anilin-Komplexe mit H_2O_2 oder PbO_2 gemäß Gl. 33

$$[CpMn(CO)_2NH_2R] \xrightarrow[PbO_2]{\text{Toluol/- } 20^oC} [CpMn(CO)_2NHR] \quad (33)$$

führt zu den paramagnetischen Aminyl-Komplexen, deren Stabilität bei m-Substituenten am Phenylring des N-Liganden am größten ist. Während freie Aminyle so reaktiv sind, daß sie nur als Zwischenstufen postuliert werden, lassen sich diese Komplexe in Substanz isolieren. Ihre Reaktivität ist immerhin noch so groß, daß sie in THF rasch unter Abstraktion eines H-Atoms aus dem Lösungsmittel zu den Anilin-Komplexen zurück reagieren. Die Existenz eines freien Elektrons in den Aminyl-Komplexen wird durch ESR-Spektren, magnetische Messungen und fehlende ^{1}H-NMR-Signale bestätigt.
Auch die in der Regel gelben $Cr(CO)_5NH_2R$-Komplexe gehen bei der Oxidation in tiefviolette Produkte gemäß Gl. 34 über :

(34)

Die tiefgefärbten Verbindungen erwiesen sich jedoch nicht als Aminyl- sondern als N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin-Komplexe. Ihre Bildung wird plausibel durch die Annahme, daß bei der

Oxidation intermediär Aminyle oder Aminyl-Komplexe auftreten. Die Verbindungen konnten spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert werden.

Ihre Struktur wurde unabhängig durch Oxidation von $[Cr(CO)_5 NH_2C_6H_4NHC_6H_5]$ bestätigt. Zusätzlich ließ sich gemäß Gl. 35

$$Cr(CO)_5THF + HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5 \xrightarrow[0^oC]{THF} [\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5] \quad (35)$$

der zweikernige Komplex synthetisieren. Dieser ist in Lösung nicht beständig und zerfällt unter Abspaltung eines $Cr(CO)_5$-Fragmentes in den einkernigen $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]$-Komplex. $[Cr(CO)_5HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_5]$ wird auch durch Oxidation von $[Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NHC_6H_5]$ mit PbO_2 erhalten.

Die den Anilin-Komplexen verwandten p-Phenylendiamin-Komplexe liefern bei der Oxidation keine Aminyl-, sondern p-Benzochinondiimin-Komplexe gemäß Gl. 36:

$$[\{Cr(CO)_5\}_2NH_2C_6H_4NH_2] + \xrightarrow{\text{Ox. Mittel}} [\{Cr(CO)_5\}_2HN{=}C_6H_4{=}NH] \quad (36)$$

Diese Komplexe sind auch durch direkte Synthese von $Cr(CO)_5THF$ mit $HN{=}C_6H_4{=}NH$ zugänglich. Es hängt jeweils entscheidend von den Reaktionsbedingungen ab, ob die ein- oder zweikernigen Komplexe $[\{Cr(CO)_5\}_{1,2}NH_2C_6H_4NH_2]$ bzw $[\{Cr(CO)_5\}_{1,2}HN{=}C_6H_4{=}NH]$ erhalten werden.

Der große Einfluß des Zentralmetalles auf die Stabilität von Anilin- wie auch Aminyl-Komplexen läßt sich daran erkennen, daß zwar von Mangan relativ problemlos eine Reihe von Anilin- und Aminyl-Komplexen synthetisiert werden konnte

von den homologen $CpRe(CO)_2$-Verbindungen dagegen sich überraschenderweise selbst für die Existenz der Toluidin-Komplexe nur IR- und massenspektrometrische Hinweise finden ließen. Eine eindeutig charakterisierbare Amin- oder Aminyl-Verbindung war hier - vermutlich wegen der hohen Stabilität des verwendeten $CpRe(CO)_2THF$ - nicht zu erhalten Von den dazu isoelektronischen $ArenCr(CO)_2$-Verbindungen waren entsprechende Komplexe ebenfalls nicht zu isolieren - wahrscheinlich wegen der bekanntermaßen labilen Cr-N-δ-Bindung [22].
Gleiches gilt auch für $Mo(CO)_5$Anilin-Komplexe, die zwar IR-spektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht in Substanz isoliert werden konnten.

Dagegen konnten entsprechende $W(CO)_5$Anilin-Komplexe problemlos synthetisiert werden. Wiederum völlig anders reagieren diese Komplexe bei der Oxidation: lediglich mit I_2 gelingt es, ein Oxidationsprodukt, nähmlich den $[W(CO)_4I]_2$-Komplex, zu isolieren, wobei die W-N-Bindung völlig gebrochen wird.

Aufgrund der MO-Berechnungen [15] sollte der Aminyl-Stickstoff ein freies Elektronenpaar besitzen, das zur weiteren Koordination an Lewis-Säuren fähig ist. Hinweise darauf wurden bei der Umsetzung des $[CpMn(CO)_2$(m-toluidinyl)]-Komplexes mit festem $CpMn(CO)_2THF$ gefunden, da in den Massenspektren Ionen beobachtet werden, die auf die Existenz der zweikernigen $[\{CpMn(CO)_2\}_2NHR]$-Komplexe hindeuten.
Auch bei der Umsetzung mit $Co_2(CO)_8$ wird IR-spektroskopisch eine Reaktion des Toluidinyl-Komplexes beobachtet.

Mit $[CpCr(CO)_3]_2$ konnte unter oxidativen Bedingungen mit p-Phenylendiamin eine Verbindung erhalten werden, deren spektroskopische und leicht schwankende elementaranalytischen Daten auf die Bildung des $[CpCr(CO)_2NH_2C_6H_4NH_2]_2$-Komplexes hinweisen, in dem das Diamin überraschenderweise nur als einzähniger Ligand fungiert und die Cr-Cr-Bindung erhalten bleibt.

Beim Versuch, Nitren-Komplexe durch Umsetzung von $Cr(CO)_5THF$ mit N-Chloraminen wie $C_6H_{11}NCl_2$ und anschließender Enthalogenierung zu erhalten, zeigte sich wiederum die hohe Reaktivität von Nitren-Komplexen, da diese zwar nicht selbst, jedoch durch ihre Folgeprodukte wie $C_6H_{11}N{=}NC_6H_{11}$ nachgewiesen werden konnten.

5. Literaturverzeichnis

[1] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, Angew. Chem. 87 (1975) 714; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 705.

[2] G. Huttner und H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87 (1975) 454; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 433.

[3] J. v. Seyerl und G. Huttner, Angew. Chem. 90 (1978) 911; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 843.

[4] J. Chatt und J. R. Dilworth, J. Indian Chem. Soc., LIV, (1977) 13.

[5] W. C. Danen und F. A. Neugebauer, Angew. Chem. 87 (1975) 823; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.14 (1975) 783

[6] B. C. Saunders: "Peroxidases and Catalases" in G. L. Eichhorn: Inorganic Biochemistry, Elsevier, Amsterdam 1973, S. 989.

[7] Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Stuttgart 1979, Band VII/3b, S. 235.

[8] R. V. Lloyd und D. E. Wood, Mol. Phys. 20 (1971) 735.

[9] W. Weiß, Dissertation Technische Universität München 1977; B. Behrens, Dissertation der Universität-Gesamthochschule Paderborn 1979.

[10] W. Strohmeier, Angew. Chem. 76 (1964) 873 und dort zit. Lit.

[11] B. Chiswell und E. J. O'Reilly, Inorg. Chim. Acta 7 (1973) 707.

[12] a D. Sellmann, J. Organomet. Chem. 44 (1972) C 46;
b D. Sellmann und E. Kleinschmidt, Z. Naturforsch. 32b (1977) 795.

[13] A. S. Foust, J. K. Hoyano und W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. 32 (1971) C 65.

[14] J. E. Wertz und J. R. Bolton, Electron Spin Resonance, McGraw Hill, New York 1972, S. 465. und dort zit. Lit.

[15] D. Sellmann, J. Müller und P. Hofmann, Angew. Chem. 94 (1982) 708; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 691.

[16] B. A. Goodman und J. B. Raynor, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 13 (1970) 136 und dort zit. Lit.

[17] z.B. D. Sellmann, R. Gerlach und K. Jödden, J. Organomet. Chem. 178 (1979) 433.

[18] P. Belser, A. Zelewsky und M. Zehnder, Inorg. Chem. 20 (1981) 3098.

[19] G.G. Christoph und V. L. Goedken, J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 3869.

[20] G. Palyi, F. Ungvary, V. Galamb und L. Marko, Coord. Chem. Rev. 53 (1984) 37 und dort zit. Lit.

[21] D. Sellmann und G. Maisel, Z. Naturforsch. 27b (1972) 718.

[22] G. Maisel, Dissertation der Technischen Universität München 1974.

[23] S. C. Tripathi und S. C. Srivastava, J. Organomet. Chem. 23 (1970) 193.
siehe auch [10].

[24] z. B. a R. Willstätter und H. Kubli, Chem. Ber. 42 (1909) 4
b A. G. Green und W. Johnson, Chem. Ber. 46 (1913) 3769.

[25] G. Schmid, R. Boese und E. Welz, Chem. Ber. 108 (1975) 260.

[26] K. Rieder, U. Hauser, H. Siegenthaler, E. Schmidt und A. Ludi, Inorg. Chem. 14 (1975) 1902.

[27] H. Behrens und W. Haag, Chem. Ber. 94 (1961) 312.

[28] D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, J. Organomet. Chem. 49 (1973) C22.

[29] M. Herberhold und K. Leonhard, Angew. Chem. 88 (1976) 227; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 230.

[30] D. Sellmann und E. Thallmair, J. Organomet. Chem. 164 (1979) 337.

[31] E. Weitz, Angew. Chem. 66 (1954) 658 und dort zit. Lit.

[32] K.W. Barnett, J. Organomet. Chem. 44 (1972) 1.

[33] Lai-Yoong Goh, M. J. D'Aniello, Jr. S. Slater, E. L. Muetterties, I. Tavanaiepour, M. I. Chang, M. F. Fredrich und V. W. Day, Inorg. Chem. 18 (1979) 192.

[34] P. Klostermann, Dissertation der Universität Erlangen-Nürnberg 1981.

[35] C. A. Wilkie und D. R. Dimmel, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 8600.

[36] K. Jackson, G. N. R. Smart und G. F. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 1539.

[37] G. Huttner, H. G. Schmid, H. Willenberg und T. Stark, J. Organomet. Chem. 94 (1975) C3.

[38] S. Goldschmidt und L. Strohmeier, Chem. Ber. 55 (1922) 2450.

[39] R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Chem. Ber. 37 (1904) 4608.

[40] R. Willstätter und C. Moore, Chem. Ber. 40 (1907) 2665.

[41] z.B. E. Madsen, Z. Anorg. Allg. Chem. 79 (1913) 4606.

[42] G. F. Emerson, L. Watts und R. Pellit, J. Amer. Chem. Soc. 87)1965) 131.

Jürgen Müller

Lebenslauf

16.11.56	In Erlangen geboren. Eltern: Adolf Müller und Anni Müller, geb. Heßler
Sept. 63- Juli 67	Besuch der Volksschule in Erlangen
Sept. 67- Juni 75	Besuch des Ohm-Gymnasiums in Erlangen mit dem Abschluß der Hochschulreife
Nov. 75- März 78	Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität Regensburg
Nov. 77	Diplom-Vorprüfung
April 78	Weiterführung des Chemiestudiums an der Universität Erlangen-Nürnberg
Feb. 81	Diplom-Hauptprüfung
März 81- Nov. 81	Anfertigung der Diplom-Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. D. Sellmann am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Erlangen- Nürnberg
Dez. 81-	Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. D. Sellmann am Lehrstuhl für Anor- ganische Chemie der Universität Erlangen- Nürnberg Wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG-Prof. Dr. D. Sellmann)